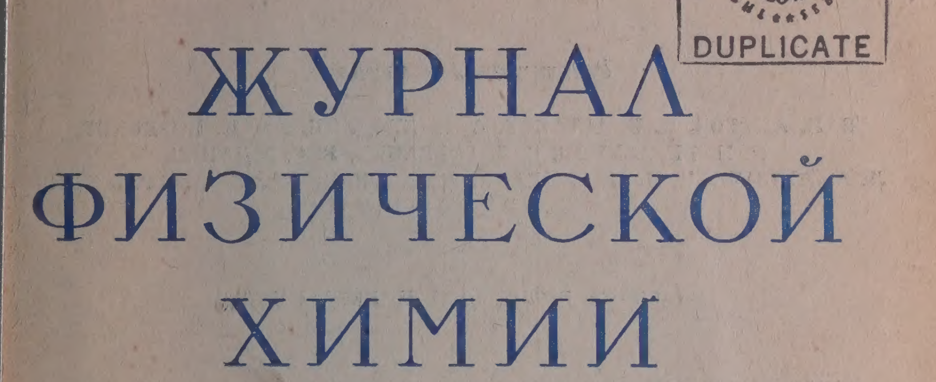
КАДЕМИЯ НАУК СССР



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXXII



ВЫПУСК 3 МАРТ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1958

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

.XXXII 1958 № 3

ІАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЗНИКНОВЕНИЯ И ИСЧЕЗНОВЕНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ МЕТИЛА НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

П. Ле-Гофф и М. Летор

Мы уже настоятельно указывали [1] на затруднения, встречающиеся при следовании основного механизма гетерогенных газовых реакций и, в част-сти, на трудности идентификации частиц (атомов, свободных радикалов), разованных в первичных актах этих реакций. Процесс необходимо вес-в динамических условиях и при очень низких давлениях (10^{-4} *мм* ст.). В этих условиях свободные радикалы, возникшие при первичных акциях на реакционной поверхности, имеют возможность ударяться стенки сосуда, и реакции, протекающие при этом, являются единствен-ми побочными явлениями, подлежащими нашему рассмотрению. Оче-дно, что нельзя обойтись без стенок и, следовательно, нельзя исклю-ть их влияние на механизм реакции, но, к счастью, можно коли-ственно оценить это влияние, пользуясь методом расчета, описанным нее [1—3]. Однако строгие условия опыта обычно не соблюдаются [4— Они требуют использования масс-спектрографа в качестве анализи-ющего прибора и создания специальной установки, позволяющей со-рать в ионизационной камере спектрометра измеримую долю свобод-х радикалов, возникающих в реакторе.

Техника эксперимента

Установка, использованная в настоящей работе, и теория ее действия уже были исаны [1]. Поэтому можно ограничиться перечислением основных принципов ее ройства.

Газ X (молекулярный вес *X*), разложение которого исследуется, поступает с боль-й скоростью (5 *л/сек*) при низком давлении (10^{-4} *мм* рт. ст.) в камеру. В этой камере ещена металлическая пластинка, геометрическая поверхность которой равна $м^2$.

Анализ газа производится посредством масс-спектрографа, ионизационная ка-а которого отделена от реактора только редкой решеткой. В отсутствие реакции металлической пластинке концентрация вещества X в реакционном сосуде прини-т значение $°[X]$, определяемое стационарным режимом газового потока.

Наличие химической реакции на пластинке влечет за собой уменьшение этой кон-трации от $°[X]$ до $[X]$. Отношение $u = [X]/°[X]$ определяется непосредственно по енению интенсивности пика дублета спектра масс вещества X, т. е. иона, образо-ного отрывом электрона от молекулы X.

Выход соударения продукта разложения (на пластинке) дается отношением

$$b_1 = \frac{1-u}{\nu_m u}, \tag{1}$$

ν_m — характеристический параметр, определяемый формой реакционного сосуда, орый в нашем случае имеет численное значение $\nu_m = 1{,}33\ s$.

Обозначим через Y_1 частицы, стабильные или нестабильные, образован-е в этом первичном процессе разложения. Если, например, такими стицами являются атомы или свободные радикалы, они могут рекомби-

нировать на стенках, образуя новые молекулы Y_3, которые сами могут ра лагаться при последующих ударах на пластинке и т. д., как это показа на схеме:

$$X \xrightarrow{Sb_1} y_1 Y_1 \xrightarrow{Sb_2} Y_2 \dashrightarrow$$
$$Y_1 \xrightarrow[W]{b_3} y_3 Y_3 \xrightarrow{Sb_4} Y_4$$

Каждая молекула X, введенная в реактор (например, йодистый метил), ра лагается с выходом b_1 в течение соударения с нагретой пластинкой S. При этом во никает y_1 частиц Y_1 (например, один радикал CH_3). Этот радикал реагирует с выход b_3 в течение удара на стенке W, образуя y_3 частиц Y_3 (например, $^1/_2$ молекулы этана). I радикал Y_1 может равным образом реагировать с выходом b_2 на пластинке с образован ем частиц Y_2 (например, атомов водорода) и т. д.

Концентрации веществ Y_1 и Y_3 в реакционном сосуде могут быть выр жены соответственно следующим образом:

$$\frac{[Y_1]}{{}^0[X]} = \frac{y_1 q_x}{q_{y_1}} \cdot \frac{\nu_m b_1}{(1+\nu_m b_1)\,(1+\nu_m b_2+\nu'_m b_3)}\,; \qquad (2$$

$$\frac{Y_3}{Y_1} = \frac{y_3 q_{y_1}}{q_{y_3}} \; \frac{\nu'_m b_3}{1+\nu_m b_4}\,, \qquad (3$$

где b_1, b_2, b_3, b_4 — выходы соударения при различных элементарны процессах; y_1 и y_3 — стехиометрические коэффициенты; q_x, q_{y_1}, q_{y_3} — зна чения (для каждого из веществ) эффективной доли прохождения через реак тор (за исключением специально оговоренных случаев, мы предполагаем что все эти величины равны между собой, как это обычно и принято де лать); ν_m и ν'_m — средние значения неэффективных ударов каждой молекул о пластинку и о стенку в течение прохождения ею реактора.

Как ранее было показано [1], отношения (2) и (3) (так же как и други аналогичные отношения) вообще позволяют рассчитывать выходы для раз личных элементарных процессов, исходя из данных о концентрации все образующихся продуктов: Y_1, Y_2, Y_3 и т. д. Однако получение всех эти данных не всегда возможно.

Пусть $J(m^+)$ — измеренная интенсивность для пика, соответствующег массе m, когда пластинка нагрета до температуры T; по аналогии с вели чиной u мы обозначим $v(m)$ изменение интенсивности пика m, так $v(m) = J(m^+)/{}^0J(m^+)$. В том простом случае, когда интенсивность этого пика воз растает только за счет спектров обоих веществ X и Y, концентрация Y может быть выведена из $v(m)$ посредством отношения

$$\frac{[Y]}{{}^0[X]} = \frac{j(m^+, X)}{j(m^+, Y)} \; (v(m) - u)\,. \qquad (4$$

Это определение, очевидно, предполагает значение отношения «чувстви тельностей» $j(m^+, Y)/j(m^+, X)$ веществ Y и X в пике m, т. е. отношения ин тенсивностей этого пика при равных концентрациях каждого из газо Именно получение таких эталонных данных является наибольшим затруд нием при определении свободных радикалов методом масс-спектрометри

Условия образования свободных радикалов на металлической ленте

Роль образования слоя углерода на поверх ности вольфрама. Ранее было показано [7, 8], что в тех же усло виях опыта разложение ацетальдегида, ацетона или ацетилена становит заметным при 1300° K и протекает почти до конца при температурах, пр

ающих 1700° К, образуя углерод (который растворяется в металле) абильные простые газы, такие как СО и H_2. Никогда не наблюдалось зования ни свободных радикалов, ни иных промежуточных соедий.

Детальное исследование этих реакций позволило предложить следую- механизм.

Каждый раз, как молекула ударяется о чистую поверхность вольфрама, нацело разлагается, и выход на соударение практически не поддаетизмерению, когда удар приходится на поверхность, покрытую слоем ерода (или карбида вольфрама?).

Доля поверхности θ_C, занятая этим карбонизированным слоем, зависит каждой данной температуре от соотношения между реакцией разлоия газа (приносящего углерод) и диффузией углерода в вольфрам условливающей перенос углерода с поверхности в толщу металла). пе 1700° К поверхность вольфрама непрерывно очищается (т. е. $\theta_C = 0$), да как ниже 1300° К она в значительной степени покрыта углеродом $\neq 1$) *.

Изменение скоростей разложения, наблюдавшееся между 1300 и 1700° К, дователъно, определяется только температурной зависимостью скорости фузии углерода в вольфраме, а не изменением выходов на той или иной ти поверхности.

Таким образом предложенный механизм процесса в принципе основан том, что молекулы таких веществ, как ацетальдегид, отражаются от ерхности, покрытой углеродом, не претерпевая разложения.

Все происходит так, как если бы молекулы не успевали изменяться за роткое время адсорбции и десорбции, составляющих акт соударения . [7—9]). Можно было, конечно, думать, что в случае менее стабильных лекул, таких как перекиси, металлоорганические соединения или йодмещенные органические вещества, потребовалось бы меньшее количество ргии для разрыва связей внутри молекул. Действительно, *трет*-бутилперекись, тетраметилсвинец и йодистый метил, поведение котох изучалось в тех же условиях, какие были приняты для ацетальдегида, инают разлагаться при температурах значительно более низких, т. е. да, когда углеродный слой еще покрывает большую часть поверхности ьфрама.

Но наиболее существенный результат этих опытов состоит в следующем.

Ниже 1500° К указанные три вещества разлагаются с образованием зличных промежуточных соединений, атомов и свободных радикалов, ирода которых будет описана ниже.

Начиная с 1500—1700° К концентрация этих промежуточных соединей быстро уменьшается, тогда как количество стабильных продуктов), H_2) значительно возрастает (явление качественно изображено на . 1). Замечательно, что это неожиданное исчезновение свободных радикав имеет место как раз в той области температур, где **скорость диффузии углерода в вольфраме становится достаточной, чтобы обеспечить постоянное освобождение поверхности от углерода.**

Этот факт позволяет высказать следующую гипотезу (в пользу которой же приводятся дополнительные аргументы). Удары молекул малостаьных веществ о чистую поверхность вольфрама вызывают, как и в слу- ацетальдегида, полное разложение этих молекул с образованием углеа и стабильных газов (СО, H_2).

Удары о поверхность, покрытую углеродом, приводят к образованию

* Вследствие чрезвычайно низкого давления газа в опытах авторов абсолютное ичество углерода, отложившегося на поверхности вольфрама, остается все время нь незначительным. Во всех случаях среднее содержание углерода в пластинке ю ниже 1% по весу.

промежуточных соединений (свободных радикалов). В этом случае выхо[д] зависят от температуры.

Явления гистерезиса на вольфраме. На рис. [2] представлены изменения некоторого числа пиков масс-спектра йодисто[го] метила в зависимости от температуры пластинки; разложение производ[и]лось в реакционном сосуде, для которого среднее число соударений было равно трем.

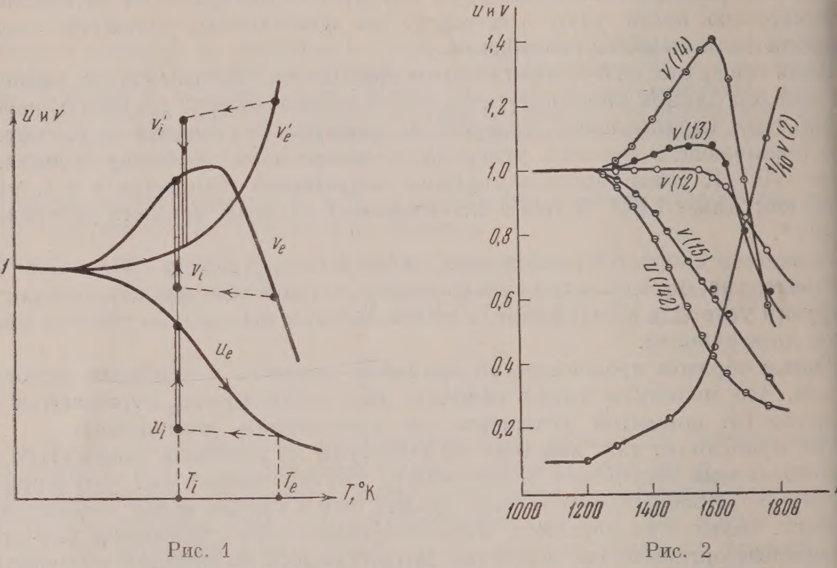


Рис. 1 Рис. 2

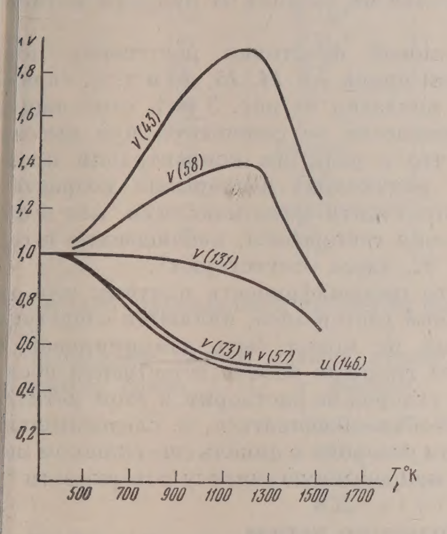
Рис. 1. Схематическое изображение экспериментальных результатов: кривая u_e — относительная интенсивность пика дублета масс-спектра разложенного веществ[а]. Кривые v_e — относительные интенсивности пиков, усиленных за счет промежуточны[х] соединений (свободных радикалов); концентрации этих веществ пропорциональны разностям ($v_e - u_e$); кривые v'_e — относительные интенсивности пиков, усиленны[х] за счет стабильных газов (CO, H_2), причем концентрации этих газов пропорционал[ь]ны величинам ($v'_e - u_e$)

Рис. 2. Относительные интенсивности пиков: *142*, *15*, *14*, *13*, *12* и *2* в процессе разл[о]жения йодистого метила на вольфраме

На рис. 3 и 4 представлены в различных масштабах некоторые ре[]зультаты опытов по разложению ди-*трет*-бутилперекиси (при $\nu_m = 1, 2$). Эти данные получены путем постепенного повышения температуры плас[]тинки (метод, названный «стационарным равновесным режимом» в опы[]тах по разложению ацетальдегида [8]).

Когда же, в противоположность этому методу, после кратковремен[]ного нагревания выше 1700° K снижают температуру вольфрамовой плас[]тинки ниже 1300° K, здесь, так же как и в случае ацетальдегида, наблю[]даются явления гистерезиса, представленные на рис. 1. Интенсивность пика дублета, имеющая вначале значение u_i, меньшее чем u_e (соответ[]ствующее стационарному равновесию при этой температуре), возрастае[т] от u_i до u_e в течение нескольких десятков секунд. Существенно отме[]тить, что относительные интенсивности v пиков, соответствующих сво[]бодным радикалам (пики *14*, *15*, ... и т. д.), проявляют совершенно т[о] же явление гистеризиса: исходное значение v_i всегда ниже равновесног[о] значения v_e. Наоборот, пики *28* и *12*, соответствующие окиси углерода, так же как пик *2* (водород), представляют собою дополнительные явле[]ния: здесь исходное значение v_i выше, чем равновесное значе[]ние v_e.

)ти наблюдения находятся в согласии с предложенным механизмом 8 учитывающим загрязнение поверхности пластинки углеродом. Отим, что при такой интерпретации смысл операции кратковременного ргрева при высокой температуре заключается в освобождении поверхоги от углерода путем усиления его диффузии в толщу металла; когда же пература последнего снижается, поверхность значительно более своона в начале опыта, чем при достижении стационарного равновесия; тновится понятным, что количество водорода, образованного при столкноеии молекулы газа с чистой поверхностью вольфрама, больше в начале оцесса, чем в последующих стадиях. Наоборот, исходная концентрация



ис. 3. Относительные интенсивности пиов: *146*, *131*, *73*, *58*, *57* и *43* в процессе азложения *трет*-дибутилперекиси на вольфраме

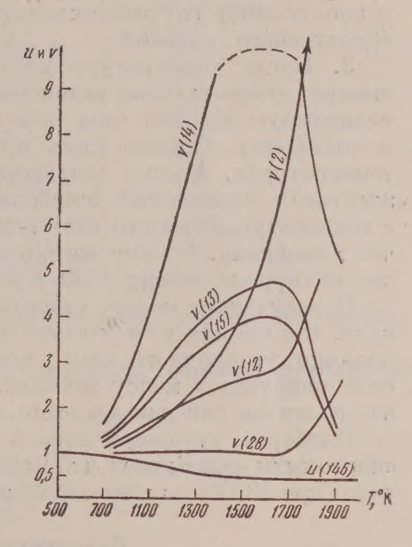


Рис. 4. Относительные интенсивности пиков: *146*, *28*, *15*, *14*, *13*, *12* и *2* при разложении *трет*-дибутилперекиси на вольфраме

ободных радикалов, образованных при реакциях на углеродном слое, иже, чем соответствующая концентрация в стационарном равновесии.

Разложение на платине и никеле. Разложения газов могли быть изучены на платине только при температурах ниже 1650—700° K и на никеле ниже 1200—1300°K. Эти температурные пределы обуовлены: в случае платины — слишком высокой летучестью металла при олее высоких температурах, а в случае никеля — появлением эффекта уша [10]. Последний заключается в том, что вследствие эффекта Джоуля мпература на поверхности металлической пластины становится неравноерной. Получены следующие результаты:

1. Ацетальдегид, ацетон и ацетилен не разлагаются заметным обраом. (Это значит, что выходы соударения ниже, чем 10^{-2} [7,8].)

2. Скорость разложения ди-*трет*-бутилперекиси, т. е. кривая *u*(*146*) ис. 4 в пределах точности опыта одна и та же для случаев платины и никеля при каждой температуре. Свободные радикалы и промежуточные соинения, образованные здесь, по крайней мере, при низких температурах дни и те же.

Может показаться, что эти результаты находятся в противоречии с радиционным понятием «каталитической активности» платины и никеля; о необходимо отметить, что названные металлы применены здесь в виде ассивных пластин и лент, непористых и с гладкими поверхностями. случае же применения образцов платины с большей удельной поверх-

ностью (шероховатая платина, полученная предварительным нагреванием кислороде) удалось показать, что разложение органических веществ пр водит к образованию углерода, который загрязняет поверхность [9]. Весьм вероятно, что процесс протекает одинаково и на гладкой платине и что в т чение первых секунд нагревания в атмосфере углеводородов откладывает слой углерода; но поверхность гладкой пластинки слишком мала, чтоб позволить наблюдать в первой стадии это загрязнение углеродом, т более что оно должно уже иметь место в предварительной операции дег зации нагреванием в вакууме. Последующее разложение углеводород должно, следовательно, протекать на этом поверхностном слое углеро и вполне ясно, что разложение вещества не зависит от природы металл образующего подслой.

3. Когда температура вольфрамовой пластинки постепенно пові шается, относительные интенсивности пиков *13*, *14*, *15*, *43* и т. д. снача возрастают, подобно тому как это показано на рис. 3 и 4, относящихс к вольфраму. Однако здесь интенсивности не снижаются при высоки температурах. Можно заключить, что в реакторе концентрации пром жуточных соединений (свободных радикалов) непрерывно возрастаю с температурой, вместо того чтобы проходить через максимум, как в слу чае вольфрама. К тому же все явления гистерезиса, наблюдаемые в слу чае вольфрама между 1300 и 1800° К, здесь отсутствуют*.

В результате можно считать, что неспецифичность платины или ни келя, так же как и отсутствие явлений гистерезиса, являются следствие наличия углеродного слоя, который не может быть элиминирован з счет диффузии в массу металла. Эта гипотеза вполне естественна в слу чае платины, так как известно, что углерод не растворим в этом металле

Наоборот, углерод и никель способны смешиваться, и, следовательно наши опыты доказывают, что диффузия углерода в никель еще слишком мед ленна при 1300°К, чтобы обеспечить непрерывную очистку поверхности **

Разложение йодистого метила

На рис. 2 и в табл. 1 приведены значения относительных интенсивностей v_e при 1590° К различных пиков спектра йодистого метила, измеренных в одинаковых условиях.

Идентификация образующихся свободных радикалов. Несмотря на то, что масс-спектры свободных радикалов JCH_3, JCH и JC нам неизвестны, можно считать, что их концентрация в реакторе остается очень незначительной, поскольку относительные высоты v пиков *141*, *140* и *139* остаются не отличимыми от пика дублета *142*. Можно было предположить, что отсутствие свободных радикалов в газовой фазе является в большей степени следствием очень большой скорости исчезновения радикалов на стенке, чем малой скорости их образования на пластинке. Но применение отношения (2) показывает, что даже в самом неблагоприятном случае, когда выход на соударение для распада радикалов на стенке был бы равен единице, число Y_1 «тяжелых» радикалов, образованных

* Когда пластинка нагревается, металлические стенки реактора также нагреваются до стационарной температуры, являющейся результатом равновесия между энергией, полученной от пластинки посредством излучения, и энергией, рассеиваемой вследствие теплопроводности электродов и их держателей. Оказалось возможным оценить порядок величины этой температуры путем введения термопары (проволоки, диаметром в 0,1 *мм*) в ячейки сетки, отделяющей ионизационную камеру от самого реактора. Измеренная таким образом температура была равна 150 и 300° С, когда пластинка нагревалась до 1350 и 1750°К. Можно было приписать явления гистерезиса неизвестному процессу, зависящему от установления температурного равновесия на стеклах реактора, но различие результатов, полученных при использовании пластинок из платины и из вольфрама, исключают эту возможность.

** Изложенное представление будет подтверждено в последующей статье результатами исследования разложения органических веществ на поверхности чистого углерода.

Таблица 1

Разложение йодистого метила при $3 \cdot 10^{-5}$ *мм* рт. ст. на пластинке из вольфрама в реакторе с $\nu_m = 3$ и $\nu'_m = 67$

Массовое число	Ион	Спектр йодистого метила (интенсивность пика дублета принята за 100)	Относительная интенсивность v_e при 1590°К
254	J_2^+	0	Очень слабая, но не нулевая
142	JCH_3^+	100,0	$u_e = 0,42$
141	JCH_2^+	16,0	0,42
140	JCH	4,0	0,42
139	JC^+	6,0	0,42
128	JH^+	1,5	20
127	J^+	35,0	1,0
16	Изотоп	0,9	0,7
15	CH_3^+	76,0	0,63
14	CH_2^+	55,3	1,40
13	CH^+	2,1	1,07
12	C^+	1,0	1,0
2	H_2^+	0,08	4,5

з каждой разложенной молекулы йодистого метила, все же не больше 08.

Рассмотрим теперь четыре первичных процесса, сопровождающихся азрывом связи J—C, а именно:

$$JCH_3 \rightarrow J + CH_3 ; \quad (I)$$
$$JCH_3 \rightarrow J + CH_2 + H ; \quad (II)$$
$$JCH_3 \rightarrow J + CH + 2H ; \quad (III)$$
$$JCH_3 \rightarrow J + C + 3H . \quad (IV)$$

Рост $[v\,(15)-u]$ пика *15* может быть приписан только радикалу $CH_3^{\cdot}$, так то процесс (I), который обычно принимается в кинетике гомогенных реакций, есомненно имеет место в настоящих условиях опыта. Это, по крайней мере, ерно для случая низких температур, когда пластинка покрыта слоем глерода. В противоположность этому, при высоких температурах на голенной поверхности металла должен преобладать процесс (IV), который и обусловливает карбонизацию вольфрама и обильное образование одорода*.

Возникает вопрос: чем обусловлены существенные значения величин $v\,(14)-u$ и $v\,(13)-u$, относящихся к пикам CH_2^+ и CH^+; образуются ли ти частицы только из радикала CH_3, или же имеется некоторое влияние пектров радикалов CH_2 и CH? Другими словами, изменяется ли с температурой механизм разложения? Не протекает ли при низкой температуре процесс (I), при более высокой — (II), при еще более высокой — (III) и (IV)? Или же, наоборот, имеется принципиальное различие между реакциями (I) на углеродном слое и (IV) на чистом металле? Два аргумента позволяют принять вторую гипотезу и утверждать, что при выделении водорода из йодистого метила на вольфраме ни при каких условиях не образуются радикалы CH_2 и CH**.

* Экспериментально удается определить только ионы H_2^+, а не H^+; однако расчет вероятных ошибок, выполненный в другой работе [1], показал, что вследствие быстрой рекомбинации $2H \rightarrow H_2$ на стенках, использованная методика не позволяет уточнить, в каком состоянии образуется водород: атомарном или молекулярном.

** Известно, что после возникновения радикала CH_3 в момент первичного столкновения молекулы йодистого метила на участках поверхности, покрытых углеродом, этот радикал испытывает в среднем $\nu_m = 3$ соударения с пластинкой; мы можем утверждать, что даже при тех ударах, которые приходятся на чистую поверхность металла, из радикалов CH_3 не образуется ни CH_2, ни CH (см. схему)

Выписывая выражения (4) для пиков *14* и *15* и беря отношения эт выражений, получаем

$$\frac{v(14)-u}{v(15)-u}=\frac{j(14^+,CH_3)}{j(15^+,CH_3)}\,\frac{j(15^+,JCH_3)}{j(14^+,JCH_3)}\,. \qquad ($$

Это отношение показывает, что в гипотезе, согласно которой величи $[v(14)-u]$ определяется исключительно влиянием радикала CH_3, о ношение $[v(14)-u]/[v(15)-u]$ должно оставаться постоянным, како бы ни были u и v, т. е. при любой температуре пластинки; то же рассужд ние справедливо для пар пиков (*13*, *15*) и (*12*, *15*). В табл. 2, строки 3, и 5 представляют значения этих отношений, рассчитанных по данным рис. Десять определений, произведенных между 1290 и 1760° К, дают прибл зительно постоянные величины для пиков *14* и *13*; аналогично этому, сем первых данных для иона 12* приблизительно одинаковы.

Таблица 2

Сравнительные данные по относительным интенсивностям пиков *142*, *15*, *14*, *13* и *12* при разложении йодистого метила

$T°$, К	1290	1340	1410	1450	1510	1550	1590	1630	1690	1760	Средние данные
$\frac{v(15)-u}{1-u}$	0,40	0,36	0,38	0,37	0,33	0,33	0,36	0,28	0,20	0,12	Средние данные для 7 первых значений: 0,36±0,02
$\frac{v(14)-u}{v(15)-u}$	4,0	4,5	4,6	4,8	5,1	5,2	4,7	5,2	4,7	3,45	Средние данные для 10 значений 4,6±±0,4
$\frac{v(13)-u}{v(15)-u}$	3,0	3,25	3,25	3,3	3,5	3,4	3,1	3,7	3,6	3,9	Средние данные для 10 значений 3,4±±0,2
$\frac{v(12)-u}{v(15)-u}$	2,5	2,7	2,6	2,7	3,0	3,0	2,7	3,3	3,85	5,3	Средние данные для 7 первых значений: 2,7±0,1

Таким образом, можно думать, что эти избыточные интенсивности $[v(m)-u]$ составляют относительный спектр одной и той же частицы, а именно — радикала CH_3. Спектр этого радикала, рассчитанный на основе такой гипотезы, дан в приложении.

Измерения потенциалов возникновения ионов были произведены методом затухающей интенсивности [11] и посредством сравнения с потенциалом ионизации аргона, вводимого в реактор.

Когда пластинка была нагрета до 1550° К, найдено

$$A(CH_3^+)=10{,}0\pm0{,}2V,$$
$$A(CH_2^+)=16{,}0\pm1{,}0V.$$

Как будет показано ниже, приведенные значения соответствуют образованию ионов из радикалов CH_3. Мы смогли убедиться, что потенциал возникновения иона CH_2^+ остается при всех температурах пластинки в пределах, близких к 16 V, т. е. значительно выше потенциала ионизации CH_2, который, как известно, близок к 11 V (см. ниже).

В итоге, воздерживаясь от рассмотрения судьбы возникающих атомов йода, представляется, что единственным первичным процессом разложения йодистого метила на углеродном слое является $JCH_3 \rightarrow J + CH_3$.

* При высоких температурах на данные, относящиеся к пикам *28*, *16* и *12*, влияет наличие окиси углерода, десорбирующейся с металла.

Реакция свободных радикалов на стенках. общем случае горячая металлическая пластинка, частично покрытая оем углерода, вызывает образование атомов водорода, атомов йода иметильных радикалов; возникает вопрос: каково взаимодействие между эими частицами на металлических стенках и какие из них преимуществен- адсорбируются стенками*?

Рассмотрим различные возможные процессы:

Реакция $H + H \rightarrow H_2$. Эта реакция несомненно протекает очень ыстро, поскольку пик (*2*) всегда более интенсивен, чем пик (*1*); количест- нная сторона вопроса уже обсуждалась ранее [1].

Реакция $J + J \rightarrow J_2$. Эта реакция несомненно очень медленная, юскольку пик J_2, который возникает при массе 254, едва измерим. От- тим, что это заключение остается действительным, если реакция дис- циации на пластинке: $J_2 \rightarrow 2J$ протекает очень быстро. (Здесь есть анало- ия с рекомбинацией $2H \rightarrow H_2$, см. [1].)

Реакция $J + H \rightarrow HJ$. Сравнимые интенсивности пиков *126* (J^+) *127* (JH^+) должны соответствовать сравнимым концентрациям частиц и HJ. Но концентрация HJ определяется конкуренцией между рекомби- ацией $J + H \rightarrow HJ$ на стенках и противоположной ей диссоциацией HJ пластинке. Путем использования отношения (2) (см. также рис. 6 в аботе [1]) можно рассчитать, что выход диссоциации на пластинке заклю- ен между 1 и 0,1, тогда как выход рекомбинации на стенке находится ежду 0,1 и 0,01.

Реакция $CH_3 +$ (CH_3, адсорбированный на стенке) $\rightarrow C_2H_6$.

Мы подтвердили в независимом исследовании, что этан не претерпе- ает никакого заметного разложения на той же пластинке и в той же об- асти температур; в этом случае отношение (3) напишется так:

$$\frac{[C_2H_6]}{[CH_3]} = \frac{67b_3}{2(1+3b_4)} \neq 33\, b_3, \qquad (6)$$

де b_3 — выход соударения для рекомбинации на стенках.

При помощи отношений (4) и (1) и пределах чувствительности измерений ля пика *30*, т. е.

$$[C_2H_6] \leqslant [JCH_3]/100,$$

южно рассчитать максимальное значение выхода b_3:$b_3 \leqslant 6 \cdot 10^{-4}$.

Реакция $CH_3 + H \rightarrow CH_4$ (одна из реагирующих частиц предпола- ается адсорбированной стенкой).

Мы подтвердили, что чистый метан не разлагается заметным образом зплоть до 2200°K. Можно рассчитать точно так же, как это описано выше, зеличину $b_3 : b_3 \leqslant 1 \cdot 10^{-4}$.

Реакция $J + CH_3 \rightarrow JCH_3$. Невозможно одновременно определить выход b_1 диссоциации и выход b_3 рекомбинации в реакциях:

$$JCH_3 \; \frac{b_1 S}{b_3 W} \; J + CH_3 .$$

Здесь отношения (1) и (2) уже не независимы и сводятся к отношению:

$$\frac{[JCH_3]}{{}^0[JCH_3]} = u = \frac{1 + 67b_3}{1 + 3b_1 + 67b_3} . \qquad (7)$$

Можно только отметить, что, для того чтобы получить $u < 0{,}3$ при тем- пературах выше 1700°K, необходимо, чтобы b_1 было порядка единицы и $b_3 \ll b_1$.

* В некоторых опытах мы пользовались медными реакторами, в других случаях — вольфрамовыми. Однако на результатах опыта замена материала стенки реактора не сказалась.

Разложение тетраметилсвинца

Экспериментальные результаты. Полученные нам результаты по разложению тетраметилсвинца характеризуются мало воспроизводимостью измерений, в особенности в том, что касается инте сивности ионов для масс от 204 до 268.

В этой области находится большое число пиков как вследствие извес ного факта наличия изотопов свинца, так и вследствие множества возмож ных комбинаций Pb и CH_3 от $Pb(CH_3)_4^+$ до Pb^+. Наиболее интенсивные пи те, которые отвечают формуле $Pb_{208}(CH_3)_n^+$, где $n = 3, 2, 1, 0$. Одновреме ное определение этих пиков посредством катодного осциллографа пока зывает, что их относительная интенсивность v колеблется невоспроизво димым образом, когда изменяется температура пластинки, но вообщ остается выше интенсивности u пика дублета; следовательно, можно толь сказать, что некоторые свободные радикалы, так называемые тяжелы радикалы PbC_xH_y, возникающие из молекулы тетраметилсвинца вслед ствие отрыва нескольких атомов углерода и водорода, появляются в га зовой фазе, но не представляется возможным уточнить условия их обра зования.

Интенсивность u пика дублета, измеренная при различных температура при $\nu_m = 2{,}5$, приведена во втором столбце табл. 3.

Таблица 3

Сравнительные данные по относительным интенсивностям пиков *268*, *15*, *14*, *13* при разложении тетраметилсвинца

T°, K	u	$\frac{v(15)-u}{1-u}$	$\frac{v(14)-u}{v(15)-u}$	$\frac{v(13)-u}{v(15)-u}$
1150	0,98	12	2,7	3,0
1220	0,95	10	—	3,8
1285	0,92	10	2,9	4,5
1420	0,82	8	3,1	4,8
1560	0,67	5,5	2,8	3,9
1700	0,47	4,0	2,5	3,9
1770	0,38	3,7	—	—
1840	0,32	1,8	2,9	—
1900	0,28	1,0	2,3	—
		Среднее	2,7±0,2	3,9±0,4

В противоположность этому, группа масс, меньших чем 30, поддается более точному анализу. Так, легко рассчитывать концентрацию этана при каждой температуре, исходя из измерения величины $[v(m)-u]$ для шести пиков масс от 25 до 30.

Концентрация метана рассчитывается тем же способом, исходя из интенсивности пика *16*, после расчета концентрации этана и введения изотопной поправки, необходимой вследствие наличия интенсивного пика для массы 15.

После расчета конкуренции этана и метана при возникновении пиков *15*, *14* и *13*, для каждого из этих ионов обнаруживается избыточная интенсивность, которую можно приписать только свободному радикалу, более легкому, чем метан.

Так же как и в случае йодистого метила, можно показать, что здесь присутствует только радикал CH_3. Действительно, отношения $[v\ (14)-u]/[v\ (15)-u]$ и $[v\ (13)-u]/[v\ (15)-u]$, приведенные в столбцах 4 и 5 табл. 3, остаются более или менее постоянными при изменении темпе-

атуры пластинки. К тому же потенциалы возникновения в случае пластинки из вольфрама, нагретой до 1500° К, имеют следующие значения:

$$A(15^+) = 9{,}85 \pm 0{,}2V;$$
$$A(14^+) = 16{,}15 \pm 0{,}2V;$$
$$A(13^+) = 15{,}5 \pm 0{,}5V.$$

Первое из этих значений хорошо подходит к потенциалу ионизации адикала CH_3, известному теперь с большой точностью: наиболее новые змерения, произведенные Лангер, Хиппл и Стивенсоном [6], действительно установили, что эта величина авна $9{,}85 \pm 0{,}1$ V.

Вторая величина — потенциал возникновения иона CH_2^+ из радикала CH_3 — не постоянна и имеет порядок двух известных значений: $15{,}29 \pm 0{,}08$V [5] и $15{,}30 \pm 0{,}1$ V [6].

Третья величина — потенциал возникновения иона CH^+ из радикала CH_3 — находится в согласии с известными данными: $15{,}58 \pm 0{,}30$ V [5] и $16{,}2 \pm 0{,}2$ V [6]. Во всяком случае полученные нами значения много выше потенциалов ионизации радикалов CH_2 и CH, которые, соответственно, близки к 11,9 и к 11,1 V [6, 12]. Следовательно, исключена возможность присутствия в реакторе радикалов CH_2 и CH.

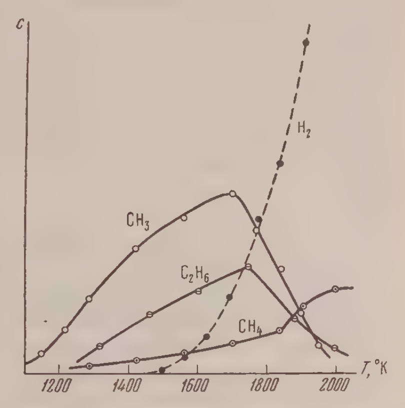


Рис. 5. Разложение тетраметилсвинца на вольфраме. Вверху — концентрации в реакторе газов, образующихся при разложении тетраметилсвинца (в относительных единицах)

Концентрация радикала CH_3 окончательно рассчитывается из данных по интенсивности пиков *15*, *14* и *13* благодаря знанию спектрометрической чувствительности j $(15^+, CH_3)$, данной уравнениями (10) и (11). Концентрация водорода также рассчитывается из интенсивности пика *2*.

На рис. 5 представлены, в одних и тех же единицах, концентрации этих четырех газов.

О вероятном механизме процесса. Свинец — относительно летучий металл (p — 1 *мм* рт. ст. при 1250° К), и поэтому, вероятно, что свинец, выделяющийся в реакции разложения на пластинке, отлагается на стенках реактора; в этих условиях метильные радикалы, образующиеся на пластинке, могут реагировать со свинцовым зеркалом, образованным на стенке, вследствие чего восстанавливается молекула исходного вещества. Вероятно, что вообще мы имеем дело с большим числом конкурирующих гетерогенных процессов, в которых могут образовываться или же распадаться тяжелые радикалы $Pb(CH_3)_n$. Эти процессы протекают как на пластинке, так и в адсорбированных стенками слоях. Во всех работах, в которых пользуются техникой зеркал Пенета — Райса [13], авторы настаивают на трудностях, связанных со стремлением получать воспроизводимые результаты по «растворению» свинцовых зеркал свободными радикалами. Поверхность свинца, действительно, чрезвычайно чувствительна к следам примесей. Плохая воспроизводимость наших опытов, по-видимому, должна быть объяснена подобным образом. Отметим, что Элтентон [14] встретился с теми же трудностями.

Уменьшение концентрации CH_3 и быстрое возрастание концентрации H_2 при температурах выше 1700° К вполне согласуются с нашей основной гипотезой о роли углеродного слоя на поверхности металлической пластинки. Однако здесь появляется этан и метан в концентрациях, сравнимых

с концентрацией радикалов CH_3; это говорит о наличии существенных вт‹о›ричных реакций.

Тот факт, что концентрации этана и метила изменяются приблизител‹ь›но параллельно во всей области температур, позволяет считать, что перв‹ы›из них возникает исключительно за счет реакции: CH_3 + (слой, адсорби‹›рованный стенкой) $\rightarrow C_2H_6$.

Пользуясь уравнениями (3) и (1), легко рассчитать выход этой реакци‹и›, который оказывается равным $2 \cdot 10^{-2}$.

Концентрация метана остается пропорциональной концентрации м‹е›тила вплоть до 1700° K. Можно связать этот факт с реакцией: CH_3 + (слой, адсорбированный стенкой) $\rightarrow CH_4$. Приняв эту гипотезу, можно ра‹с›считать, что выход метана равен $4 \cdot 10^{-3}$. С другой стороны, быстрое возра‹с›тание отношения $[CH_4]/[CH_3]$ при температурах выше 1700° K предста‹в›ляется интересным; этот факт, возможно, объясняется первичным расп‹а›дом тетраметилсвинца на пластинке, причем процесс должен быть анал‹о›гичным образованию водорода, т. е. метан образовывается вследстви‹е› ударов исходных молекул с чистой металлической поверхностью вол‹ь›фрама.

Разложение *трет*-дибутилперекиси

Спектр масс *трет*-дибутилперекиси $(CH_3)_3C-O-O-C-(CH_3)_3$ вклю‹›чает очень большое число пиков; мы количественно исследовали тольк‹о› наиболее интенсивные пики и те из них, для которых имеется наибольше‹е› различие между относительной интенсивностью v и величиной u. Некоторые значения приведены на рис. 3 и 4. Кроме того, в табл. 4 даны относительные интенсивности, полученные с вольфрамовой пластинкой, площадью 0,9 $см^2$ ($\nu_m = 1{,}2$), нагретой до 1430° K. Эта температура соответствует максимальной концентрации веществ, образующихся при невысоких температурах (взаимодействие с углеродным слоем на поверхности вольфрама). Спектр смеси этих веществ приведен в четверто‹м› столбце табл. 4 в форме относительного спектра, рассчитанного посредством умножения интенсивностей (цифры столбца 2) на величины $[v(m)-u]$ с последующим приведением к 100 интенсивности пика *43*.

Полная количественная обработка этого спектра не представляется возможной, но, однако, можно сделать ряд заключений:

1. Интенсивность пиков *131* и *116* (так же как и многих менее интенсивных пиков близких масс) указывает на наличие свободных тяжелых радикалов, возникающих из молекул ди-*трет*-бутилперекиси путем отрыва от них нескольких атомов углерода и водорода; это значит, что некоторые первичные процессы разложения ди-*трет*-бутилперекиси могут протекать путем разрыва связи углерод—углерод или углерод—водород без разрыва перекисной связи.

2. Механизм, принимаемый для реакции разложения ди-*трет*-бутилперекиси в гомогенной фазе, требует возникновения радикала за счет разрыва перекисной связи. Хотя спектрометрические параметры этого радикала неизвестны, все же можно, конечно, весьма грубо, представить себе его относительный спектр (табл. 4 столбец 8) по аналогии со спектрами ди-*трет*-бутилперекиси бутилого спирта. Сравнение цифр, стоящих в одной строке в столбцах 4 и 8, не позволяет заметить никакой корреляции; отсюда следует, что концентрация окисного радикала третичного бутила должна быть очень малой.

3. Сравнение спектра неизвестных веществ со спектром молекулы ацетона (столбец 5), наоборот, дает удовлетворительные результаты; в столбце 6 дан баланс разности этих двух спектров. Не возникает избыточных интенсивностей, исключая пики *15* и *14*; интенсивности этой группы пиков, собранные в столбце 7, составляют комбинацию, довольно характерную для спектра радикала CH_3, полученного при разложении йодистого метила и тетра-

Таблица 4

m	Спектр *трет*-дибутилперекиси	v	Спектр неизвестной смеси	Спектр ацетона	Избыток (4)—(5)	Интенсивности пиков 15 и 14	*Трет*-бутиловый спирт	Радикал *трет*-бутила
146	6,3	*u*=0,50	—	—	—	—	—	—
131	0,22	∼0,9	∼0,3	—	∼+ 0,3	—	—	—
116	0,29	∼0,9	∼0,4	—	∼+ 0,4	—	—	—
74	—	—	—	—	—	—	*p*-0,0	—
73	7,9	<0,52	<0,54		<+0,54			*p*-0—1
59	2,37	2,0	12,0	0,8	+11,2	—	100	0—2
58	6,3	1,4	19,2	*p*-21,6	— 2,4	—	0,5	0—100
57	100	<0,52	<6,8	0,7	<+ 6,1		9	0—100
56	4,7	<0,52	<0,3	0,1	<+ 0,2	—	2	0—5
55	1,85	0,54	0,25	0,25	0	—	0,5	0—2
45	2,5	<0,52	<0,17	0,1	∼0	—	<0,5	0—3
44	2,6	0,95	4,0	2,1	+ 1,9	—	<0,5	0—3
43	21,0	1,90	100	100	—	—	14	10—25
42	1,8	1,30	4,9	7,0	— 2,1	—	2	1—3
41	15,5	∼0,53	∼1,6	1,9	∼— 0,3	—	13	10—20
40	0,7	∼1,0	∼1,2	0,7	∼+ 0,5	—	0,5	0—1
39	1,35	∼1,25	∼3,4	3,7	∼— 0,3	—	10	0—15
33	0,4	<0,52	<0,02	0,0	∼ 0,0	—	<0,5	0—1
32	0,7	0,87	0,9	0,0	+ 0,9	—	<0,5	0—1
31	1,7	1,3	4,6	0,6	+ 4,0	—	2,9	0—40
30	∼0	—	<0,1	0,1	∼ 0,0	—	<0,5	0—1
29	21,4	0,60	7,3	4,5	+ 2,8	—	10	5—30
28	9,1	0,89	12,0	2,0	+10,0	—	5	2—15
27	6,8	1,20	16,1	9,1	+ 7,0	—	9	2—15
26	0,8	3,15	7,2	6,5	+ 0,7	—	1	0—2
16	2,30	1,10	4,7	0,4	+ 4,3	—	<0,5	0—3
15	7,90	4,05	95,5	32,0	+63,5	100	15	5—20
14	0,8	11,0	28,5	4,5	+24,0	38	5	0—10
13	0,36	4,8	5,25	0,4	+4,85	7,6	0,5	0—1
12	∼0,1	∼2,8	∼1,0	0,2	∼+ 0,8	1,2	<0,5	0—1
2	0,09	6,0	1,7	1,0	+ 0,7	—	0,5	0—1

метилсвинца (см. Дополнение). Следовательно, представляется вероятным, что смесь газов, имеющихся в реакторе (т. е. возникающих в результате всей сложной совокупности реакций, протекающих на металлической пластинке и на стенках), состоит в основном из молекул ацетона и метильных радикалов.

4. Эта гипотеза подтверждается измерением потенциала возникновения ионов 43, 15 и 14, определенного в опыте с пластинкой, нагретой до 1430° K, а именно:

$$A(14^+) = 16{,}0 \pm 0{,}3V;$$
$$A(15^+) = 9{,}6 \pm 0{,}4V;$$
$$A(43^+) = 11{,}7 \pm 0{,}2V.$$

Два первых значения хорошо соответствуют, как выше было сказано, образованию этих ионов из свободного радикала метила; третья величина точно совпадает с экспериментальным значением, полученным нами в независимом исследовании для иона 43, образованного из ацетона, введенного в масс-спектрометр.

5. Пик *16* не может быть интерпретирован иначе, как наличием метана, так как известно, что влияние других углеводородов на интенсивность этого пика вообще мало (отметим, что нулевая интенсивность при массе 30 означает отсутствие этана).

Предполагая, что пики *43*, *16* и *15* могут усиливаться только ацетоном, метаном и метилом, можно рассчитать, что из каждой молекулы ди-*трет*-

бутилперекиси, разложенной при 1430° K, образуются 1,6 молекулы ацетона, 1,1 радикала метила и 0,1 молекулы метана. Баланс вещества, следовательно, неполный, и этот результат согласуется с тем фактом, что в столбце 6 имеется несколько избыточных интенсивностей, происхождение которых пока не объяснено.

6. Пик *31* может быть приписан только иону CH_3O^+, и это указывает на присутствие, по крайней мере, одной частицы, содержащей кислород.

Наконец, интенсивности, относящиеся к массам 59, 57, 31, 29, 28, 27, могут быть приписаны спектрам тяжелых свободных радикалов с массой 116 или 131, присутствие которых в реакторе, как это было сказано выше,— несомненно. К тому же не исключено, что эти пики могут принадлежать спектру радикала третичного бутила с массой 73.

7. В связи со сложностью изучаемого спектра масс невозможно уточнить, являются ли ацетон и метил продуктами быстрого распада молекулы ди-*трет*-бутилперекиси при первичном ударе этой молекулы о пластинку или же, наоборот, они образуются в реакциях диспропорционирования на стенках в тот момент, когда на них появляются более тяжелые радикалы, возникшие на пластинке.

Как бы то ни было, мы констатируем, что из всех исследованных веществ ди-*трет*-бутилперекись разлагается при самой низкой температуре. Исследование разложения в гомогенной газовой фазе ведет к тому же выводу, но в противоположность механизму, принимаемому для этого случая, не представляется вероятным, что при гетерогенном разложении ди-*трет*-бутилперекиси наиболее слабым местом молекулы является перекисная связь; другие связи, как то: углерод — углерод, углерод—водород, также могут разрываться уже при весьма невысоких температурах.

Сравнение разложения трех веществ

Во всех трех реакциях разложения концентрация промежуточных продуктов (свободных радикалов) в реакторе проходит через максимум, когда температура вольфрамовой пластинки медленно повышается.

Описанное явление интерпретируется так, что эти частицы образуются при ударах исходных молекул об углеродный слой, который стабилен при низких температурах; при высоких температурах диффузия углерода в вольфрам протекает быстро, и поверхность металла непрерывно обнажается. Температура, соответствующая максимальной концентрации радикалов, не вполне одинакова для всех трех случаев (1440, 1500 и 1580° K), но математическая обработка динамического режима карбонизации пластинки, выполненная ранее [8], показывает, что эта температура зависит от давления и строения молекул рассматриваемого газа.

Первичный процесс разложения на углеродном слое представляется очень простым для случая йодистого метила:

$$CH_3J \rightarrow CH_3 + J.$$

Процессы разложения тетраметилсвинца и *трет*-дибутилперекиси сложнее, так как в обоих этих случаях удалось обнаружить, кроме радикалов CH_3, тяжелые радикалы, образующиеся из исходной молекулы посредством отрыва от нее нескольких атомов углерода и водорода.

Реакции свободных радикалов при ударах о стенку реактора существенно зависят от природы слоя, адсорбированного на этих стенках. Порядок величины скорости реакции мог быть установлен для некоторых из этих элементарных процессов, по крайней мере, для первых двух исследованных веществ.

В процессе разложения йодистого метила, стенка реактора, по-видимому, покрыта слоем йода и водорода. Удары частиц J, H и CH_3 об этот ад-

рбированный слой приводят к образованию: H_2 — с выходом на соударение, близким к единице; J_2 — с очень малым выходом; HJ — с выходом, ходящимся в пределах от 10^{-1} до 10^{-2}; C_2H_6 — с выходом, меньшим чем 10^{-4}; CH_4 — с выходом, меньшим чем $1 \cdot 10^{-4}$; CH_3J — выход неизвестен, он, по всей вероятности, малый.

При разложении тетраметилсвинца стенка реактора, вероятно, покрыта оем, точный состав которого неизвестен; вещества, его образующие, меют, очевидно, формулы от $Pb(CH_3)_4$ до Pb; удары радикалов CH_3 этот слой приводят к образованию: C_2H_6 — с выходом на соударение орядка $2 \cdot 10^{-2}$; CH_4 — с выходом на соударение порядка $4 \cdot 10^{-3}$.

Результаты, приведенные выше, были получены со стенкой реактора, агретой приблизительно до 250° С. Несомненно, что выходы соударения ля всех этих реакций, так же как и природа слоя, адсорбированного тенкой, зависят от температуры стенки, но примененная нами установка е позволяла независимым образом регулировать степень нагревания тенки.

Следуя Пенету, а затем Райсу, некоторые авторы пытались определить методом металлических зеркал «продолжительность жизни» свободных радикалов. Однако скоро было обнаружено, что результаты здесь олучаются не совпадающие; Стиси [13] приводит много примеров того, то эти определения зависят от условий опыта. Настоящее исследование епосредственно доказывает, если в этом имеется нужда, что понятие «продолжительность жизни» свободного радикала не имеет смысла. Эта величина зависит, действительно, о-первых, от числа ударов данной частицы о стенку реактора, а это число само зависит от скорости просасывания газа через реактор, от формы и азмеров последнего. Время жизни свободного радикала зависит, кроме ого, от вероятности исчезновения этой частицы в течение соударения о слоем, адсорбированным на стенке. Но природа этого слоя сама зависит т многих факторов, определяемых составом газовой фазы, материалом, з которого изготовлены стенки, и т. п.

ДОПОЛНЕНИЕ

Определение спектрометрических параметров радикала CH_3

Относительный спектр. Зная относительный спектр йодистого метила (табл. 1, столбец 3) и средние значения отношений: $[v(m) - u]/[v(15) - u]$ для иков *14*, *13* и *12* (табл. 2), можно рассчитать, пользуясь отношением (5), относительный спектр радикала CH_3. Этот спектр приведен в табл. 5, столбец 3.

Таблица 5

Относительный спектр радикала CH_3

Масса	Ион	Относительная интенсивность, полученная при разложении веществ:	
		йодистого метила	тетраметилсвинца
15	CH_3^+	100	100
14	CH_2^+	32±4	40±4
13	CH^+	9±1	8±1
12	C^+	3,6±0,3	—

Поступая аналогичным образом для случая тетраметилсвинца, получаем спектр, приведенный в столбце 4. Спектрометрическая чувствительность радикала CH_3 в пике *15*. Мы показали, что вплоть до 1500—1600°K йодистый метил разлагается согласно единственному первичному процессу: $CH_3J \rightarrow CH_3 + J$. Было показано, что все вторичные процессы, способные уничтожить радикал

CH_3, в реакторе имеют такие скорости, которыми можно пренебречь. Из этого следу что в общем уравнении (2), где Y_1 изображает CH_3, можно положить $y_1 = 1$ и $b_2 = b_3 = 0$. Комбинируя уравнения (2) и (4), получаем

$$\frac{j(15^+, CH_3)}{j(15^+, CH_3J)} = \frac{q_{CH_3}}{q_{CH_3J}} \; \frac{v(15) - u}{1 - u}. \qquad (\;$$

Вторая строка табл. 2 показывает, что отношение $[v\,(15) - u]/\,[1 - u]$ остает более или менее постоянным вплоть до 1600°K, и это является дополнительным арг ментом в пользу высказанной нами гипотезы. Подставляя в (8) среднее значение (ношения, рассчитанного таким образом, мы окончательно получаем

$$j(15^+, CH_3) = j(15^+, CH_3J)\,\frac{q_{CH_3}}{q_{CH_3J}} \cdot (0{,}36 \pm 0{,}02), \qquad (\;$$

Лоссинг и Тикнер [15], измерявшие спектрометрическую чувствительность р дикала CH_3 в пике *15*, выражают ее путем сравнения с чувствительностью мета в пике *16*; они получили:

$$j(15^+, CH_3) = j(16^+, CH_4) \cdot (0{,}47 \pm 0{,}07). \qquad (1($$

Выражая аналогичным способом наш результат, имеем

$$j(15^+, CH_3) = j(16^+, CH_4)\,\frac{q_{CH_3}}{q_{CH_3J}} \cdot (0{,}15 \pm 0{,}06). \qquad (11$$

Для того чтобы приравнять оба результата, необходимо допустить, чт отношение эффективных долей просасывания газа через реактор для СН и CH_3J примерно втрое больше в нашей установке, чем в установке [15 (в которой это отношение неявно предположено равным единице). Однак мы можем независимым путем оценить это отношение; здесь мы встречаем ся с более важной задачей, а именно: с самим определением скорости про сасывания свободных радикалов в вакуумной установке.

Как мы уже однажды подчеркивали [14], эта проблема требует уточне ния в измерении концентрации свободных радикалов посредством масс спектрометра.

В разложении тетраметилсвинца отношение $v\,(15) - u/[1 - u]$ не постоян но (табл. 3, столбец 3); это значит, что количество свободных радикало CH_3, образующихся из разложенной молекулы $Pb(CH_3)_4$, убывает, начи ная с самых низких температур. Такой результат, так же как и наличи в реакторе достаточно больших количеств метана, этана и других газов, заставляет признать, что всякий расчет баланса веществ в этом случа никак не может претендовать на точность.

Выводы

1. В динамических условиях при очень малых давлениях исследовалось разложение на металлических поверхностях паров различных веществ, способных давать при разложении свободные радикалы CH_3 (йодистый метил, тетраметилсвинец ди-*трет*-бутилперекись). Немедленная регистрация радикалов, образующихся в первичных процессах распада вещества, и наблюдение за реакциями этих радикалов на стенках сосуда осуществлялись при помощи масс-спектрометра, связанного с реакционным сосудом.

2. Для каждого из названных газов вплоть до 1500° K абсолютная скорость разложения и природа образующихся продуктов на платине, никеле и вольфраме одинаковы, что объясняется наличием углеродного слоя, образующегося на поверхности этих металлов при температурах ниже 1500° K.

3. Выше 1500° K углерод может диффундировать в вольфрам, что влечет за собою коренное изменение механизма реакции: молекулы газа сталкиваются с обнаженной металлической поверхностью и разлагаются,

ичем непосредственно возникают простые стабильные молекулы (H_2, CO); разования свободных радикалов не наблюдается.

4. Для йодистого метила реакция разложения на углеродном слое оста: $CH_3J \to CH_3 + J$; соответствующие реакции в случаях тетраметилинца и ди-*трет*-бутилперекиси сложнее, так как в обоих случаях блюдается образование наряду с радикалами CH_3 «тяжелых» радикалов, зникающих при отрыве от молекулы исходного вещества нескольких омов углерода или водорода; следует отметить, что связь O—O в молекуле следованной перекиси разрывалась не легче, чем другие межатомные язи.

5. Реакции радикалов CH_3 на поверхности металлов существенно зависят от природы пленки веществ, адсорбированных этой поверхностью; ла же природа адсорбционного слоя определяется составом газовой зы. Поэтому очень трудно приписать точный смысл выражению «продолжительность жизни свободного радикала», которым пользуются некотое авторы при интерпретации результатов опытов, проведенных «методм зеркал» Пенета-Райса.

Высшая национальная школа
химических производств
Нанси, Франция

Поступила
13.VIII.1956

ЛИТЕРАТУРА

P. Le G o f f, Journ. chim. phys, **53**, 369, 1956.
. P. Le G o f f, Journ. chim. phys., **51**, 312, 1954.
P. Le G o f f, Journ. chim. phys., **53**, 359, 1956.
A. J. .B. R o b e r t s o n, Proc. Roy. Soc., **A199**, 394, 1949.
. J. D. W a l d r o n, Trans. Farad. Soc., **50**, 102, 1954.
A. L a n g e r, J. A. H i p p l e a. D. P. S t e v e n s o n, Journ. Chem. Phys., **22**, 1836, 1954.
P. Le G o f f et M. L e t o r t, C. r., **239**, 970, 1954.
P. Le C o f f et M. L e t o r t, Journ. chim. phys., 1956.
P. Le G o f f, Journ. chim. phys., **53**, 380, 1956.
Busch, Ann. Phys., **64**, 401, 1921; см. также: F a r k a s a. M e l v i l l e, Experimental Methods in gas reactions, London, 1939, стр. 345.
. A. J. B. R o b e r t s o n, Mass Spectrometry, London, 1954.
. D o u g l a s a. H e r z b e r g, Canad. Journ. Res., **A-20**, 71, 1942.
. E. W. R. S t e a c i e Atomic a. Free Radicals Reactions, New York, 1954.
. Applied Mass Spectrometry, Institute of Petroleum, Discuss., London, 1954. стр. 120—128.
. F. P. L e s s i n g a. A. W. T i c k n e r, Journ. Chem. Phys., **20**, 907, 1952.
. M. N i c l a u s e, X. D u v a l et M. L e t o r t, C. r. **231**, 491, 1950; M. N i c l a u s e et X. D u v a l, Journ. chim. phys., **47**, 850, 1950.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

К ВОПРОСУ ОБ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НЕКОТОРЫХ СИСТЕ ВКЛЮЧАЮЩИХ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ, ХЛОРНОЕ ОЛОВО И СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

Ю. Н. Вольнов

Настоящая работа посвящена изучению электропроводности систе образованных четыреххлористым кремнием с метилформиатом, этилфо миатом, этилацетатом, диоксаном, бутилацетатом, этилбутиратом, бе зилацетатом и фенилацетатом, а также систем, состоящих из хлорно олова с амилацетатом, этилбутиратом, фенилацетатом и n-бутилацетато

Системы, включающие четыреххлористый кремний, изучены мало.

Работа Н. А. Пушина [1] посвящена термическому анализу ряда систем, в то числе образованных четыреххлористым кремнием с нафталином и азобензолом. И установлено, что изотермы свойство — состав этих систем не указывают на образ вание в системах соединений.

Серия работ Вортинороха с сотрудниками [2] посвящена изучению связи каталит ческих свойств галогенидов элементов с их комплексообразованием. Им изучена эле тропроводность систем, образуемых $SiCl_4$ с метиловым, этиловым, амиловым и бе зиловым спиртами, этиловым эфиром, диоксаном, хлористым амилом, хлористым пр пилом, хлористым изопропилом, бромистым этилом, хлористыми бензилом и бензи иденом, бензойным и коричным альдегидами, ацетоном, ацетофеноном, ацетонитрило и бензонитрилом. Обнаруженная проводимость растворов $SiCl_4$ связывается им с об разованием комплексных соединений.

Системы: хлорное олово — сложные эфиры изучены Н. С. Курнаковым и ег сотрудниками [3]. Внутреннее трение и плавкость систем, образованных $SnCl_4$ с эти формиатом, пропилформиатом, этилацетатом, n-метилбутиратом, n-этилбутирато и этилбензоатом, указывают на образование соединений типа $SnCl_4 \cdot 2R$. Изотерм удельной электропроводности системы: хлорное олово — этилацетат имеют ярко вы раженный минимум. Изучение теплоты смешения подтвердило образование соединени вышеуказанного типа. Е. Г. Кузьминой [4] изучены вязкость и электропроводност системы: хлорное олово — амилацетат. В системе установлено соединение тип $SnCl_4 \cdot 2R$.

Рассматривая электропроводность двойных систем, М. А. Клочко дает классифи кацию типов диаграмм: удельная электропроводность — состав [5].

Применяемый нами для изучения проводимости мост Кольрауша позволял из мерить минимальную электропроводность до $0{,}2 \cdot 10^{-5}\ \Omega^{-1}\ см^{-1}$. Использованные реак тивы были тщательно очищены и обезвожены. Постоянство температуры обеспечи валось термостатом в пределах $+0{,}2°$. Для измерения электропроводности при 1 и 120° сосуд помещался в пар кипящей воды или воздушный термостат. В последне случае колебания температуры достигали $\pm$ 1°.

Данные по удельной электропроводности системы четыреххлористы кремний — метилформиат приводятся в табл. 1.

Удельная электропроводность системы (табл. 1) уменьшается с повыше нием температуры от 0 до 30°.

Объясняя наличие проводимости системы возникновением в ней иони зирующихся комплексов, можно предположить, что диссоциация по следних на четыреххлористый кремний и метилформиат увеличивается с повышением температуры.

Кроме электропроводности для этой же системы нами изучены удельные и молекулярные веса. Изотермы плотностей и изоконцентраты молекуляр ных весов изображаются прямыми линиями, любая точка которых может быть вычислена как среднее из удельных и соответственно молекулярных весов компонентов при данном соотношении последних.

Таблица 1

Удельная электропроводность системы $SiCl_4$ — метилформиат

t, °C	0	10		20		30	
Мол. % $SiCl_4$	$\varkappa \cdot 10^5$	Мол. % $SiCl_4$	$\varkappa \cdot 10^5$	Мол. % $SiCl_4$	$\varkappa \cdot 10^5$	Мол. % $SiCl_4$	$\varkappa \cdot 10^5$
18,46	0,39	12,09	0,39	10,56	0,39	7,54	0,72
13,71	0,45	10,72	0,42	9,58	0,42	6,12	0,93
12,92	0,51	9,30	0,46	8,4	0,48	2,64	0,95
8,00	0,71	8,34	0,51	7,92	0,53	2,54	1,15
3,94	0,83	7,76	0,54	6,98	0,55	2,06	1,86
2,92	2,43	5,19	0,65	6,24	0,59	1,78	2,24
2,75	4,95	2,21	0,81	5,98	0,65	1,07	2,52
2,59	8,14	2,04	1,38	4,74	0,67	0,92	2,31
2,39	14,48	1,91	2,64	2,59	0,69	0,78	2,18
2,21	19,54	1,78	4,65	2,18	1,05	0,72	2,11
2,11	22,99	1,68	7,38	1,69	6,33	0,67	2,07
2,01	26,06	1,50	13,30	1,27	18,35	0,66	2,04
1,71	33,69	1,29	20,57	1,02	25,55	0,64	2,02
1,53	37,58	1,16	26,00	0,81	28,83		

Удельная электропроводность системы четыреххлористый кремний — илформиат приводится нами в табл. 2.

Таблица 2

Удельная электропроводность в системе $SiCl_4$ — этилформиат

t, °C	10	20		30		40	
Мол. % $SiCl_4$	$\varkappa \cdot 10^5$	Мол. % $SiCl_4$	$\varkappa \cdot 10^5$	Мол. % $SiCl_4$	$\varkappa \cdot 10^5$	Мол. % $SiCl_4$	$\varkappa \cdot 10^5$
17,71	0,49	8,53	4,54	11,65	0,66	18,58	0,39
10,68	0,82	6,53	4,83	6,71	0,75	14,61	0,55
7,14	0,88	4,46	10,56	5,01	1,35	13,21	0,75
5,35	1,30	4,12	19,16	4,71	2,30	5,39	0,88
4,29	5,58	3,59	26,06	3,99	8,55	4,82	1,78
4,12	8,21	2,86	38,32	3,47	15,63	4,50	2,92
3,83	15,03	2,49	43,43	3,06	21,24	4,10	4,55
3,25	27,14	2,18	44,42	2,48	27,72	3,15	9,87
2,90	34,29	2,11	44,93	2,21	29,61	2,31	13,16
2,75	37,59	2,03	43,92	2,06	30,30	2,09	13,49
2,49	39,89	1,77	42,95	1,94	30,54	2,03	13,76
2,28	42,49	1,57	40,72	1,76	30,01	1,97	13,71
2,14	41,58	1,34	37,22	1,58	29,08	1,54	12,86
1,79	40,29	1,18	34,29	1,56	28,74	1,25	12,00

При повышении температуры от 10 до 20° удельная электропроводность стемы возрастает, что, по-видимому, обусловливается увеличением иони-ции образующихся в ней проводящих комплексов. При дальнейшем уве-ичении температуры до 40° проводимость уменьшается. Максимум про-одимости при увеличении температуры смещается в сторону уменьшения онцентрации четыреххлористого кремния.

Это подтверждает предположение о диссоциации непрочных проводя-их комплексов на исходные компоненты при нагревании.

Кроме удельной электропроводности для данной системы нами изу-ались удельные и молекулярные веса. Изотермы плотности и изокон-ентраты молекулярных весов имеют вид прямых линий.

Удельная электропроводность системы четыреххлористый кремний — тилацетат приведена в табл. 3.

Как и в ранее изученных системах, включающих четыреххлористый ремний, проводимость данной системы при повышении температуры сна-ала растет, а затем падает. Однако падение проводимости замечается

Таблица 3

Удельная электропроводность в системе $SiCl_4$—этилацетат

t, °C 10		40		50	
Мол. % $SiCl_4$	$\varkappa \cdot 10^5$	Мол. % $SiCl_4$	$\varkappa \cdot 10^5$	Мол. % $SiCl_4$	$\varkappa \cdot 10^5$
2,0	3,1	2,4	44,0	3,0	21,2
3,0	5,9	2,8	48,0	3,7	22,0
4,5	10,1	3,5	50,0	4,0	23,0
6,2	7,8	4,0	47,0	4,4	23,3
8,1	4,0	4,4	42,8	4,7	22,9
10,0	1,4	4,8	34,0	5,5	20,0
12,0	0,2	5,4	16,0	6,8	17,0
				7,4	14,2
				10,0	2,6
				12,0	0,2

при повышении температуры от 40 до 50°, что, по-видимому, указыва на большую устойчивость образующихся проводящих комплексов.

Удельный и молекулярный вес системы являются линейными функциям состава.

В системах, образованных четыреххлористым кремнием с диоксано бутилацетатом, этилбутиратом, бензилацетатом и фенилацетатом, удел ная электропроводность ввиду ее малой величины нами не могла быт измерена.

Изотермы плотностей и изоконцентраты молекулярных весов имел характер прямой.

Удельная электропроводность системы хлорное олово—метилформиа приводится в табл. 4.

Таблица 4

Удельная электропроводность системы хлорное олово — метилформиат

t, °C 0		10		20		30	
Мол. % $SnCl_4$	$\varkappa \cdot 10^5$	Мол. % $SnCl_4$	$\varkappa \cdot 10^5$	Мол. % $SnCl_4$	$\varkappa \cdot 10^5$	Мол. % $SnCl_4$	$\varkappa \cdot 10^5$
2,0	12,0	1,0	16,0	1,0	18,0	1,0	18,0
2,2	21,0	3,0	29,9	2,0	30,0	2,0	30,0
5,0	27,0	5,0	33,0	3,0	39,6	3,0	48,0
6,5	30,0	6,5	37,8	5,0	44,8	5,0	56,0
8,0	34,0	8,0	40,0	8,0	52,6	6,0	62,0
8,5	34,6	9,2	40,8	8,5	53,8	8,1	68,0
12,5	25,8	9,5	40,2	9,5	54,9	10,1	71,9
15,0	21,0	10,5	38,3	11,0	53,6	11,2	72,4
17,5	18,3	13,1	30,1	12,0	50,0	11,5	71,9
19,5	18,1	15,6	25,9	14,0	45,5	12,5	69,0
20,5	14,0	19,4	18,0	18,5	36,0	14,0	66,0
24,5	6,2	21,0	15,0	22,0	30,0	17,0	48,0
25,0	2,0	22,0	15,2	24,4	18,8	20,0	28,0
20,0	0,2	25,0	12,0	26,0	14,7	25,0	16,0
		26,5	2,5	31,5	2,8	30,0	8,0
		35,0	0,3	40,0	0,3	40,0	0,4

Изотермы удельной электропроводности приведены на рис. 1. Ка видно на рисунке, при повышении температуры максимумы изотер увеличиваются и смещаются в сторону увеличения содержания в систем хлорного олова.

В области концентраций хлорного олова около 20 мол. % изотерм для 10, 20 и 30° имеют характерный изгиб. Положение этого изгиба сме

ается при повышении температуры в сторону больших концентраций nCl_4.

На рис. 2 показан весьма интересный вид изотерм удельной электропроводности системы хлорное олово — этилбутират.

Изотермы 0 и 20° имеют два максимума и лежащий между ними минимум, твечающий 33—34 мол. % $SnCl_4$ в системе.

Максимум изотерм 0 и 20° располагается при 15—17 и 47—51 мол. % nCl_4. Максимум 15—17 мол. % смещается при увеличении температуры сторону увеличения содержания в системе хлорного олова, а максимум 7—61 мол. % — в сторону уменьшения содержания хлорного олова,

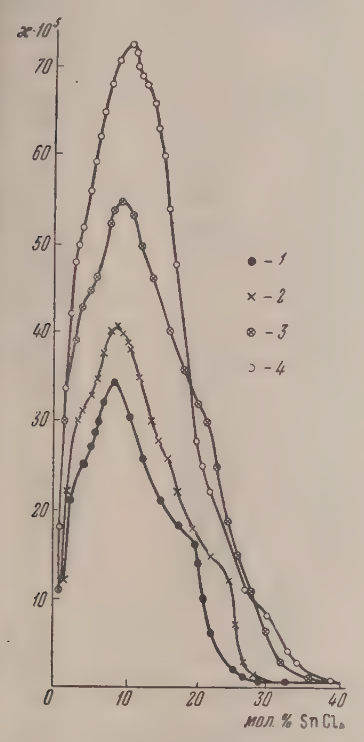


Рис. 1. Изотермы удельной электропроводности системы $SnCl_4$ — $HCOOCH_3$: *1* — 0; *2*—10; *3*—20; *4*—30° C

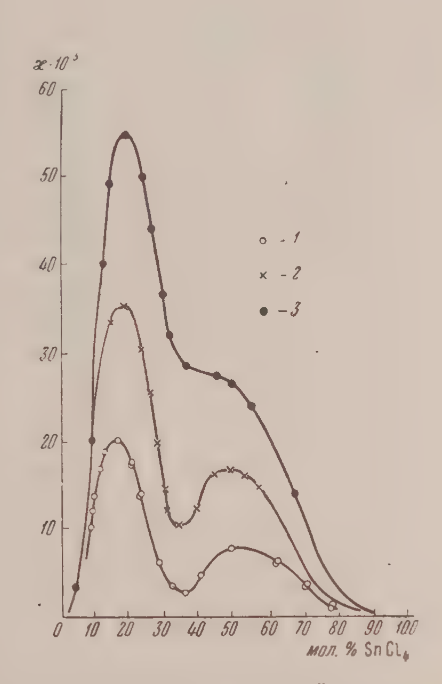


Рис. 2. Изотермы удельной электропроводности системы $SnCl_4$— этилбутират: *1* — 0; *2*—20; *3* — 40°C

оба максимума как бы сближаются при нагревании. Минимум этих же изотерм располагается все выше и, наконец, исчезает при 40°, сменяясь перегибом изотермы.

Изотермы 0, 30 и 50° удельной электропроводности системы хлорное олово — *н*-бутилацетат имеют несмещающийся минимум, лежащий между двумя максимумами. При повышении температуры минимум располагается все выше, а максимумы изотермы сближаются между собой.

Наличию минимумов изотермы удельной электропроводности соответствуют максимумы изотерм внутреннего трения [3].

Изотермы удельной электропроводности системы хлорное олово — амилацетат приведены на рис. 3. Изотермы 0, 30 и 60° имеют два максимума и лежащий между ними минимум, соответствующий 33—34 мол. % $SnCl_4$. При повышении температуры максимумы этих изотерм несколько сближаются между собой, а минимум располагается все выше, становится все более плоским и, наконец, на изотермах 100 и 122° исчезает, сменяясь одним максимумом.

Таблица 5

Удельная электропроводность в системе $SnCl_4$ — этилбутират

t, C°	0	20		40	
Мол. % $SnCl_4$	$\varkappa \cdot 10^5$	Мол. % $SnCl_4$	$\varkappa \cdot 10^5$	Мол. % $SnCl_4$	$\varkappa \cdot 10^5$
2,2	0,8	2,0	0,8	2,0	0,8
4,0	2,8	6,0	8,8	6,0	9,0
5,5	6,8	6,5	11,2	6,5	11,1
8,5	11,1	8,5	19,0	8,5	19,0
11,6	17,0	9,0	20,0	9,0	20,0
15,0	20,2	11,0	20,9	10,0	29,9
20,0	17,3	12,0	30,0	12,3	40,0
24,5	11,9	13,0	32,7	14,0	49,0
28,0	5,9	16,0	35,1	16,0	53,9
31,5	3,8	18,0	35,6	18,0	54,9
33,3	2,8	20,0	35,0	21,0	54,0
35,5	2,9	22,5	31,4	23,0	50,0
40,5	4,9	25,4	25,3	26,0	44,0
43,0	6,0	28,0	20,0	29,0	36,9
48,0	8,0	29,0	16,0	31,0	32,0
54,0	7,9	30,0	13,9	32,0	30,0
59,5	7,1	31,0	10,8	35,0	28,0
62,5	6,8	33,0	10,1	42,0	27,6
70,0	3,8	34,4	10,6	44,0	27,3
80,0	0,7	37,0	10,8	49,0	26,9
		39,0	12,0	54,0	24,0
		41,1	14,6	56,0	22,0
		44,0	16,5	59,0	20,0
		48,0	16,6	66,5	14,3
		63,0	10,8	74,0	6,4
		70,0	5,0	79,0	3,0
		80,0	1,0	85,0	1,2
		90,0	0,4	90,0	0,6

Таблица 6

Удельная электропроводность в системе $SnCl_4$ — *н*-бутилацетат

t, °C	0	30		50	
Мол. % $SnCl_4$	$\varkappa \cdot 10^5$	Мол. % $SnCl_4$	$\varkappa \cdot 10^5$	Мол. % $SnCl_4$	$\varkappa \cdot 10^5$
5,0	2,0	5,0	3,4	5,0	4,4
10,0	6,8	10,0	8,9	10,0	12,0
15,0	10,8	15,0	26,0	15,0	42,0
16,0	11,2	18,0	29,2	20,0	48,0
25,0	8,0	25,0	26,0	25,0	44,0
30,0	1,9	30,0	18,0	30,0	40,0
32,0	1,2	32,0	15,2	32,0	37,3
33,3	1,0	33,3	14,2	33,3	34,8
35,0	1,4	35,0	14,6	35,0	35,3
40,0	3,0	40,0	18,8	40,0	38,4
45,0	4,8	47,0	22,0	45,0	39,4
50,0	5,3	50,0	21,4	50,0	38,8
55,0	4,4	55,0	17,8	55,0	36,0
60,0	3,2	60,0	12,0	60,0	32,0
70,0	1,4	70,0	5,9	70,0	17,0
80,0	0,5	80,0	2,4	80,0	5,9
90,0	0,2	90,0	1,0	90	2,1

Таблица 7

Удельная электропроводность в системе $SnCl_4$ — амилацетат

t, °C 0		30		60		100		122	
ол. % $SnCl_4$	$\varkappa \cdot 10^5$	Мол. % $SnCl_4$	$\varkappa \cdot 10^5$	Мол. % $SnCl_4$	$\varkappa \cdot 10^5$	Мол. % $SnCl_4$	$\varkappa \cdot 10^5$	Мол. % $SnCl_4$	$\varkappa \cdot 10^5$
7,5	4,0	8,0	4,0	7,1	6,8	6,0	8,0	6,0	12,0
11,5	9,9	11,0	12,0	10,0	13,1	7,0	12,0	8,0	19,1
18,0	11,9	14,0	16,0	11,0	15,8	11,0	24,9	9,0	24,7
23,0	10,0	19,0	20,0	13,1	18,0	14,0	36,0	12,0	34,8
27,1	6,8	21,0	21,1	15,5	20,0	18,0	44,8	13,0	38,0
29,5	3,7	25,0	18,2	20,0	22,0	21,0	50,0	15,0	47,1
32,0	0,9	26,5	12,9	22,0	22,6	26,0	52,8	17,7	56,0
33,3	0,6	30,0	6,8	25,0	22,5	31,0	54,0	11,5	66,0
34,0	0,8	33,3	6,1	28,0	20,9	33,0	54,1	14,0	71,0
38,0	2,0	36,5	6,8	30,0	20,0	34,0	54,0	16,6	76,0
42,0	3,9	41,0	12,8	33,3	19,9	40,0	52,9	30,3	79,7
47,0	4,4	43,5	16,7	35,0	20,2	47,0	48,0	35,0	76,1
50,0	4,3	47,0	20,0	40,0	22,0	52,0	39,8	41,4	63,2
55,0	3,0	51,0	20,8	58,0	20,0	55,0	32,0	47,0	52,0
59,00	0,8	54,0	19,8	67,0	15,1	72,0	12,0	52,0	41,1
		60,0	17,9	73,0	10,0	85,0	4,3	60,0	28,8
		62,0	16,0	85,0	4,0			69,0	16,7
		66,0	12,3					79,5	8,0
		74,0	7,7						

Таблица 8

Удельная электропроводность в системе $SnCl_4$ — фенилацетат

t, °C 0		10		20	
Мол. % $SnCl_4$	$\varkappa \cdot 10^5$	Мол. % $SnCl_4$	$\varkappa \cdot 10^5$	Мол. % $SnCl_4$	$\varkappa \cdot 10^5$
1,2	0,37	2,1	0,38	2,0	0,36
5,0	1,50	3,0	1,25	4,0	1,90
8,1	2,62	4,8	2,30	5,0	2,49
9,0	2,65	6,0	3,00	6,5	3,45
10,5	2,60	6,5	3,30	10,0	4,00
18,0	1,30	10,0	3,96	15,0	3,50
23,0	0,48	17,8	2,37	21,0	1,80
25,0	0,20	30,0	0,32	30,0	0,56
26,0	—	31,0	0,30	33,3	0,55
38,0	—	33,3	0,25	34,0	0,62
45,0	0,20	34,0	0,31	39,0	1,05
50,0	0,51	40,0	0,58	45,0	2,32
57,5	0,90	52,0	1,40	51,0	3,26
61,0	1,00	58,0	1,73	54,0	3,60
64,0	0,95	60,0	1,75	57,5	3,65
67,5	0,85	64,5	1,50	59,0	3,60
61,0	1,00	70,8	1,00	71,5	1,65
74,0	0,43	84,0	0,18	85,0	0,20
76,5	0,20				

Изотермы удельной электропроводности системы хлорное олова — ф нилацетат имеют два сближающихся между собой при повышении те пературы максимума и минимум (изотермы 10—20°), лежащий около 33 мо % $SnCl_4$ и смещающихся при повыш нии температуры вверх и в сторо меньших концентраций хлорно олова.

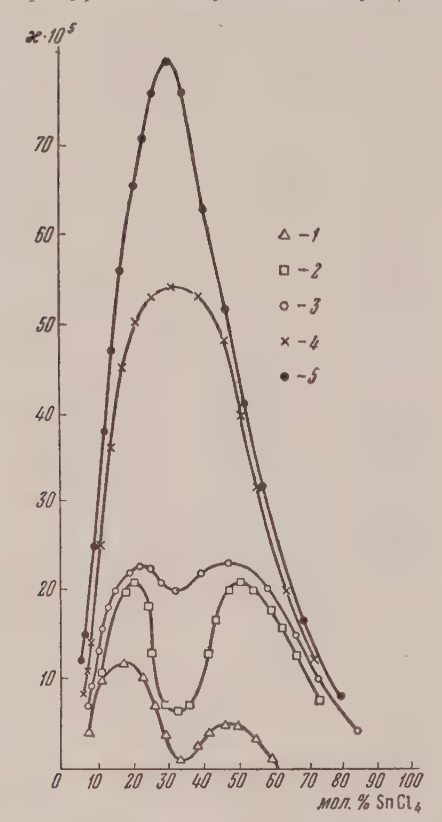


Рис. 3. Изотермы электропроводности системы $SnCl_4$— амилацетат: *1* — 0; *2*—30; *3*—60; *4*—100; *5* — 122° С

Изотерма 0° разорвана в облас минимума ввиду невозможности д нас измерять проводимость при да ных концентрациях и температура

Минимум удельной электропр водности отвечает рациональном соотношению компонентов 1 : 2.

Изучение семи систем, образу мых четыреххлористым кремние и хлорным оловом со сложными эф рами, показало наличие в них пр водимости, отличающейся от пров димости исходных компонентов и и меняющейся при изменении их ко центрации. Увеличение проводим сти при смешении непроводящи компонентов системы связано с во никновением ионогенных компле сов, что предполагалось нами и ра нее [6].

В изученных системах, образу мых четыреххлористым кремнием малая величина удельной электро проводности не дала нам возможно сти изучить ход изотермы при все соотношениях концентраций.

Уменьшение проводимости пр увеличении температуры, как на кажется, свидетельствует о диссо циации проводящих комплексов.

Тогда прочность образующихся проводящих комплексов в изученны нами системах с четыреххлористым кремнием увеличивается с увеличение поляризуемости аддента в ряду

$$SiCl_4 — HCOOCH_3 \rightarrow SiCl_4 — HCOOC_2H_5 \rightarrow SiCl_4 — CH_3COOC_2H_5$$

соответственно увеличению температуры максимальной проводимост систем.

Изотермы удельной электропроводности изученных систем, образован ных хлорным оловом со сложными эфирами, относятся к типу VII клас сификации М. А. Клочко [5].

Выводы

1. Изучена электропроводность, плотность и молекулярный вес систем. образуемых четыреххлористым кремнием с метилформиатом, этилформиа том и этилацетатом.

2. Изучена электропроводность систем, образуемых хлорным оловом с этилбутиратом, амилацетатом и фенилацетатом.

Поступила
19.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Пушин, Журн. общ. химии, 18, 1599, 1948.
2. E. Wertyporoch, Ber., 64, 1369, 1930; 66, 1232, 1933; E. Wertyporoch u. T. Firla, Zs. phys. Chem., A162, 398, 1932; A. Wohl, u. E. Wertyporoch, Ber., 64, 1357; 1931 E. Wertyporoch u. T. Firla, Lieb. Ann., 500, 287, 1933; E. Wertyporoch u. Sagel, Ber., 66, 1306, 1933; E. Wertyporoch u. B. Altmann, Zs. phys. Chem., A168, I, 1934.
3. Н. С. Курнаков, С. И. Перельмутер и Ф. П. Канов, ЖРФО, 48, 1658, 1916; Н. С. Курнаков и Н. В. Воскресенская, Изв. АН СССР, сер. хим., 3, 439, 1936; 4, 797, 1937; Н. С. Курнаков и Э. Б. Штернин, Изв. АН СССР, сер. хим., 2, 267, 1936; Н. С. Курнаков, Собрание избранных работ, ОНТИ—Химтеорет., Ленинград, 1938.
4. Е. Г. Кузьмина, Кандидатская диссертация, Библиотека Педагог. ин-та им. Герцена, Ленинград, 1955.
5. Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, стр. 342. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1940.
6. Ю. Н. Вольнов, Кандидатская диссертация. Библиотека Ленингр. технолог. ин-та им. Ленсовета, 1938.

THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF SOME SYSTEMS CONTAINING SILICON OR TIN TETRACHLORIDES AND ESTERS

Yu. N. Vol'nov (Leningrad)

Summary

This paper is devoted to a study of the specific electrical conductivity of systems ·med by silicon tetrachloride and methyl formate, ethyl formate, ethyl acetate, di-ane, butyl acetate, ethyl butyrate, benzyl acetate and phenyl acetate and by tin chloride d butyl acetate, amyl acetate, ethyl butyrate and phenyl acetate.

The conductivities of the silicon tetrachloride solutions in methyl formate, ethyl rmate and ethyl acetate were determined at different temperatures and at concentra-ons up to 6—12 M% $SiCl_4$.

The conductivity of these solutions is attributed to the formation of conducting com-exes the stabilities of which increase with the polarization in the order methyl formate—hyl formate — ethyl acetate.

The electrical conductivity of the other systems with $SiCl_4$ could not be measured.

The specific electrical conductivity isotherms of the systems with tin tetrachloride ossess points of discontinuity and minimums corresponding to the formation of com-ounds such as $SnCl_4 \cdot 2R$.

With increasing temperature the points of discontinuity level and the minimums se and become flatter, disappearing altogether at the more elevated temperatures.

The maxima on the isotherms approach each other as the temperature is raised and nally merge into a single peak.

The electrical conductivity isotherms of the systems studied corresponds to type II of the Klochko classification.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII · 1958 №

О СВЯЗИ МЕЖДУ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕМ ВОДОРОДА НА СПЛАВАХ И МЕЖАТОМНЫМИ РАССТОЯНИЯМИ В НИХ

Н. С. Федорова

Одним из основных факторов, влияющих на величину перенапряжен водорода, является материал электрода. Так, замена платинового электро свинцовым увеличивает потенциал выделения водорода больше, чем измен ние плотности тока в 1 млн. Вопрос о связи между природой мета ла и перенапряжением представляет собой одну из важнейших пробл теоретической электрохимии.

Попытки связать величину перенапряжения водорода с температур плавления, способностью металла катализировать реакцию молизац атомов водорода, с химическим потенциалом электронного газа в метал и некоторые другие не дали возможности вскрыть природу этой связи

Н. Е. Хомутов [1] и независимо от него Лейдхейзер [2] обнаружили, что имеет определенная связь между величиной перенапряжения водорода и межатомным ра стоянием в кристаллической решетке металла катода. Перенапряжение водоро имеет минимум в области межатомных расстояний 2,76—2,74 Å.

Н. Е. Хомутов [3] дает физическое истолкование этой связи, которое достаточ наглядно объясняет причины перенапряжения и подтверждается экспериментальны данными. Изучение перенапряжения водорода на различных сплавах показало, ч его величина в большинстве случаев отличается от перенапряжения на чистых комп нентах и зависит от состава сплава.

Сопоставление имеющихся данных по перенапряжению водорода на некоторы сплавах с изменением параметра их кристаллической решетки вместе с изменением с става показывает, что во многих случаях наблюдается связь между перенапряжение на сплаве и межатомным расстоянием в нем.

Так, В. Г. Инжечик [4] изучала катодные потенциалы малолегированных дво ных сплавов железа с ванадием, вольфрамом и молибденом в водных растворах смес поваренной соли и едкого натра при 75° С. Ею установлено, что при средних и высоки плотностях тока (600—1000 А/$м^2$) потенциал выделения водорода на этих сплава примерно на 0,2—0,25 V ниже, чем на железе.

Малолегированные сплавы железа с указанными металлами представляют собо твердые растворы [5], кристаллическая структура которых аналогична железу, од нако с более высоким параметром решетки [6]. Редер и Брун [7], исследуя перенапря жение водорода на некоторых сплавах, обнаружили, что на сплавах серебра с 5—6 ат.% сурьмы перенапряжение возрастает на 0,15 V по сравнению с чистым серебром. Эт сплавы являются раствором сурьмы в серебре [5] и параметр гранецентрированно куба растет от 4,078 Å для чистого серебра до 4,118 Å для раствора, насыщенного сурь мой [8].

Гиммлер [9] измерял перенапряжение на сплавах серебра с 5 и 10 ат.% паллади и установил, что оно значительно падает по мере увеличения содержания палладия одновременно с этим и параметр решетки сплава также уменьшается по сравнени с параметром чистого серебра [10].

Таким образом для всех указанных сплавов наблюдается связь между перенапряжением водорода и межатомным расстоянием в них, аналогич ная связи для чистых металлов. Наряду с этим, для ряда сплавов такой закономерности не обнаруживается [7, 9], что требует дополнительного объяснения.

В настоящей работе изучалось перенапряжение водорода на гальвани ческих железо-никелевых сплавах.

Сплавы с различным процентным содержанием компонентов получались элек тролизом водных растворов простых сернокислых солей железа и никеля с добавкой лимонной кислоты или уксуснокислого натрия, при комнатной температуре и при перемешивании. В качестве катода применялась тщательно подготовленная пластинка из стали-3.

Были получены шесть железо-никелевых сплавов, которые содержали 8, 31, 52, 64 и 88% никеля. Сплавы изготовлялись толщиной 10—12 μ. сравнения поведения железо-никелевых сплавов с чистыми металлами едовались также электроды, покрытые гальваническим осадком чисо никеля и железа.

Опыты по изучению процесса выделения водорода проводились в стеклянной тролитической ячейке, в которой при помощи стеклянных диафрагм достигалось еление катодных и анодных продуктов электролиза. Измерения велись в растворе, щенном воздухом, так как А. Хиклинг и Солт [11] теоретически и эксперимено показали, что при высоких плотностях тока нет опасности деполяризации ка атмосферным кислородом, растворямся в электролите. Электролизер поался в термостат с температурой 50° С. ктродом сравнения служил насыщен каломельный полуэлемент. Измерение одных потенциалов производилось пря методом. Исследуемый электрод перед тием поляризационных кривых подверся катодной поляризации.

После этого измерялся потенциал ка, причем плотность тока постепенно поалась от 300 до 3000 А/$м^2$ и затем снова жалась до первоначального значения. ерения потенциала производились да через определенный промежуток мени после наложения заданной плоти тока. Во избежание значительной центрационной поляризации католит енсивно перемешивался стеклянной механической мешалкой. Измерения провоись на 2—3 различных образцах одного и того же сплава. Как правило, данные измерений отличались друг от друга на 7—10 mV; при повторных измерениях на ом и том же образце сплава они колебались в пределах 5—6 mV.

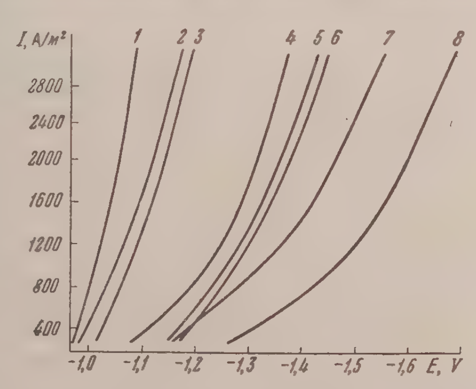
Составы растворов поваренной соли и едкого натра

Состав раствора, г		
NaOH	NaCl	H_2O
—	319	885
87	191	845
109	159,5	835
131	128	823
153	96	812
175	64	800

В качестве электролита были использованы шесть различных водных растворов и поваренной соли и едкого натра, взятых в соотношениях, соответствующих разным степеням превращения поваренной соли в едкий натр в процессе электролиза елью получения хлора (см. таблицу).

Результаты измерений перенапряжения на сплавах приведены на ; 1 и 2.

На рис. 1 показана зависимость потенциала выделения водорода на личных катодах от плотности тока в одном из растворов. Из рисунка



. 1. Зависимость катодного поциала сплавов от плотности тока. тав раствора 191 г NaCl, 87 г ОН и 845 г H_2O при 50° С: *1*—18% келя; *2*—31% никеля; *3*—9% ния; *4*—52% никеля, *5*—64% ния; *6*—железо электролит; *7* — кель электролит; *8*—88% никеля

дно, что поляризационные кривые для сплавов железа с никелем не впадают с поляризационными кривыми для чистых железа и никеля. лавы, содержащие 9, 18, 31 и 52% никеля, имеют потенциалы выделения лее положительные, чем для железа и никеля. Потенциалы для сплава 64% никеля близки по своим значениям к чистому железу, но менее рицательны по сравнению с чистым никелем. Потенциалы выделения дорода на сплаве с 88% никеля при всех плотностях тока более отрица-

тельны, чем на чистых компонентах. Таким образом становится очевидн что потенциал выделения водорода закономерно меняется вместе с из нением состава сплава.

На рис. 2 показана зависимость катодного потенциала от состава спл при плотности тока 3000 А/$м^2$. Рассмотрение рисунка показывает, что н наиболее положительных потенциалах водород выделяется на спла содержащем 18% никеля. Несколько более отрицательное значение им потенциал выделения водорода на сплаве с 31% никеля. Далее по м возрастания отрицательных потенциалов сплавы располагаются в с дующем порядке: сплав с 9, 52, 64 и, наконец, 88% никеля.

Необходимо указать, что отмеченная выше закономерность сохраняет во всех растворах только при наиболее высоких плотностях тока, вы 1600 А/$м^2$, при низких плотностях, в висимости от состава раствора, поляри ционные кривые для различных спла меняют свое положение по отношен друг к другу.

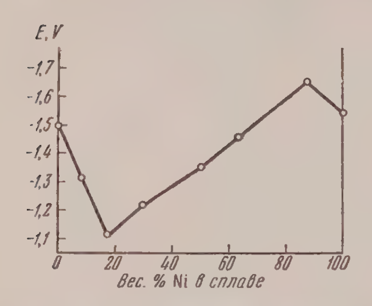


Рис. 2. Зависимость катодного потенциала от состава сплава в растворе 131 г NaOH, 12,8 г NaCl и 823 г H_2O при 50°C. Плотность тока 3000 А/$м^2$.

Зависимость потенциала сплавов р личных составов от логарифма плот сти тока представляет собой линейн функцию, отвечающую эмпирическо уравнению Тафеля $\eta = a + b\,\lg i$. Д некоторых сплавов, в частности для спл ва, содержащего 52% никеля, линейн зависимость сохраняется во всем интер ле исследуемых плотностей тока. Для д гих сплавов при некоторых плотност тока наблюдается излом, после которо вновь сохраняется прямая, но уже с др гим коэффициентом b. Для этих сплавов во всем интервале плотност тока зависимость E—$\lg\varphi$ описывается двумя пересекающимися прямым разными значениями коэффициентов b.

Сравнение значений коэффициента b для каждого данного спла показывает, что при высоких плотностях тока во всех случаях b больш чем при низких. По мере изменения состава раствора значение b для о ного и того же сплава меняется как при высоких, так и при низких пло ностях тока.

Обращает на себя внимание тот факт, что величины b, найденные дл сплавов с 9 и 18% и 64 и 88% никеля, близки друг к другу. По-видимом процесс выделения водорода для каждой из этих пар сплавов более и менее сходен.

Для сплава с 31% никеля при высоких плотностях тока в некоторы растворах величины b близки к сплавам с 9 и 18% никеля, в других к величинам, характерным для сплавов с 64 и 88% никеля. Следовательн на этом, наиболее сложном по своему электрохимическому поведени сплаве, в зависимости от состава раствора, процесс выделения водород приближается либо к одной, либо к другой паре сплавов.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что гальвани ческие железо-никелевые сплавы в зависимости от процентного состав имеют разную кристаллическую решетку: сплавы с 9 и 18% никеля имею кубическую объемноцентрированную, а с 52, 64 и 88% никеля кубическу гранецентрированную решетки. Сплав с 31% никеля представляет собо смесь двух фаз — гранецентрированной и объемноцентрированной ку бических решеток [12].

На основании этих данных представляется возможным объяснит сходство значений коэффициентов b для сплавов с 9 и 18 и 64 и 88% никеля. Очевидно, процесс выделения водорода зависит до некоторо степени от строения кристаллической решетки и на сплавах с одинаково

рсталлической структурой наблюдаются близкие значения b. Присут-
тием в сплаве с 31% никеля двух фаз объясняется его двойственное по-
ение при электролизе: в зависимости от состава раствора процесс
еления водорода, по-видимому, протекает преимущественно то на одной,
на другой фазе и величины b приближаются то к первой, то ко второй
е сплавов.

Данные о параметрах решетки гальванических железо-никелевых спла-
показывают, что величина эта существенно меняется в зависимости
состава: от 2,87 до 3,58 Å [12]. В связи с этим естественно ожидать, что
межатомное расстояние в сплаве
ет меняться вместе с изменением
тава сплава.

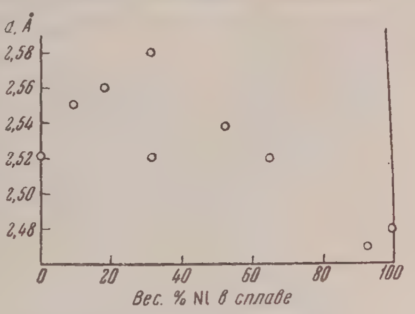


Рис. 3. Зависимость межатомных расстояний железо-никелевых сплавов от их состава

Действительно, расчет по методу,
дложенному Г. Б. Бокием [13],
казывает, что межатомные расстоя-
в сплаве меняются в зависимости
состава от 2,47 до 2,58 Å (рис. 3).
Согласно закономерности, уста-
вленной Н. Е. Хомутовым, перена-
яжение водорода зависит от меж-
много расстояния в металле и
еньшается при приближении его к
76 Å. Максимальное межатомное
сстояние наблюдается в сплаве с
% никеля, и, казалось бы, на нем
лжно было быть минимальное перенапряжение. Однако это не имеет места,
о вполне можно объяснить присутствием в сплаве второй фазы с меж-
омным расстоянием, аналогичным межатомному расстоянию железа.
аличие этой фазы несколько повышает перенапряжение; благодаря
ому сплав с 31% никеля занимает второе, а не первое место в порядке
зрастания отрицательных потенциалов выделения водорода.

Сплав с содержанием 18% никеля состоит из одной фазы, представляю-
ей собой раствор никеля в объемноцентрированной решетке железа
увеличенным параметром. Межатомное расстояние в этом сплаве равно
56 Å, т. е. самой большой величине (если не считать сплава с 31%
икеля) по сравнению с межатомным расстоянием остальных сплавов
истых никеля и железа и перенапряжение на сплаве минимальное.

Сплав с 9% никеля также представляет собой раствор никеля в объемно-
ентрированной решетке железа; однако параметр решетки, а следо-
тельно, и межатомные расстояния в этом сплаве увеличены по сравнению
таковыми чистого железа на меньшую величину. Перенапряжение на
ем в соответствии с закономерностью Н. Е. Хомутова несколько больше,
ем на предыдущих двух сплавах, и меньше, чем на остальных сплавах,
на чистых металлах.

Сплав, содержащий 52% никеля, является раствором железа в гране-
ентрированной решетке никеля. Причем в этом случае параметр решетки
межатомные расстояния в сплаве превышают таковые для никеля.
дновременно межатомное расстояние в этом сплаве представляет собой
це меньшую величину, чем в сплаве с 9% никеля. В соответствии с этим
перенапряжение на сплаве с 52% никеля больше, чем с 9%.

Сплав с 64% никеля кристаллизуется по типу никеля в гранецентри-
ованной решетке с параметром 3,57 Å, что довольно значительно отличает-
от параметра никеля и тем более железа. Однако межатомные расстоя-
ия в этом сплаве равны по своей величине диаметру атома чистого железа:
величины перенапряжения на рассматриваемом сплаве и железе в ряде
лучаев очень сходны между собой.

Сплав, содержащий 88% никеля, кристаллизуется в гранецентриро-
анной решетке, но параметр ее и межатомные расстояния меньше, чем

у никеля. Из экспериментальных данных видно, что и перенапряжение нем больше, чем на никеле.

Таким образом становится очевидным, что межатомные расстояния в железо-никелевых сплавах и перенапряжение на них являются связанными величинами. По мере изменения межатомного расстояния и приближения его к 2,76 Å перенапряжение на сплаве уменьшается.

Однако одним этим фактором не может быть объяснена вся совокупность установленных в работе закономерностей.

Прежде всего ни в одном из растворов не удается обнаружить пропорциональности между изменением межатомного расстояния и снижением перенапряжения.

Кроме того, как было сказано выше, определенная закономерность в расположении сплавов по мере возрастания величины перенапряжения сохраняется только при достаточно высоких плотностях тока; при низких же порядок расположения меняется, и, следовательно, тем более нельзя обнаружить пропорциональности в изменении межатомного расстояния в сплаве и потенциала выделения водорода на нем.

Выводы

1. Показано, что потенциал выделения водорода на гальванических железо-никелевых сплавах отличается от потенциалов на чистых железе и никеле в тех же растворах.

2. Установлено, что при больших плотностях тока имеется определенная закономерность в расположении сплавов и чистых металлов по мере возрастания потенциалов выделения водорода на них.

3. Найдено, что зависимость между потенциалом выделения водорода и логарифмом плотности тока выражается для большинства сплавов двумя пересекающимися прямыми с различными величинами коэффициента b уравнения Тафеля; причем при высоких плотностях тока b всегда больше, чем при низких; значение величины b изменяется в зависимости от состава сплава и состава раствора.

4. На основании данных о параметрах решетки Fe-Ni сплавов показано, что межатомные расстояния в сплаве меняются вместе с изменением состава от 2,47 до 2,58 Å.

5. На основании сопоставления потенциала выделения водорода при высоких плотностях тока и межатомных расстояний в сплавах и чистых металлах подтверждена установленная Н. Е. Хомутовым связь между этими величинами для чистых металлов. По мере приближения межатомного расстояния в сплаве к 2,76 Å перенапряжение на нем уменьшается.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила
29.V.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Е. Хомутов, Журн. физ. химии, **24**, 1201, 1950.
2. H. Leidheiser, Journ. Amer. Chem. Soc., **71**, 3634, 1949.
3. Н. Е. Хомутов, Сообщение о научных работах членов ВХО им. Д. И. Менделеева, вып. 1, 1950, стр. 5.
4. В. Г. Инжечик, Диссертация, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1943.
5. Хансен, Структура бинарных сплавов, т. 1 и 2, 1941.
6. Энциклопедия металлофизики, т. 1, 1937.
7. M. G Raeder u. J. Brun, Zs. phys. Chem., **133**, 15, 1928.
8. A. Westgren, G. Hägg u. S. Eriksson, Zs.phys. Chem., **4**, 453, 1929.
9. W. Himmler, Zs. phys. Chem., **196**, 205, 1900.
10. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин, т. 2.
11. A. Hickling a. F. Salt, Trans. Farad. Soc., **37**, 519, 1941.
12. Н. С. Федорова, Рентгеноструктурное исследование гальванических железо-никелевых сплавов (сдана в печать).
13. Г. Б. Бокий, ДАН, **83**, 459, 1953.

ON THE CONNECTION BETWEEN HYDROGEN OVERVOLTAGE ON ALLOYS AND THEIR INTERATOMIC DISTANCES

M. S. Fedorova (Moscow)

Summary

The hydrogen evolution potential on galvanic iron-nickel alloys has been shown iffer from the potentials on pure iron and nickel in the same solutions. At large ent densities there was found to be a definite regularity in the disposition of the al- according to their hydrogen evolution potentials.

For the majority of alloys the dependence between the hydrogen evolution potentials the logarithm of the current density may be represented by two intersecting straight s with different values of the *b* constant of the Tafel equation, those at larger car- densities always being higher than at the lower ones. The *b* values vary depend- upon the composition of the alloy and of the solution.

Based on lattice parameter data on the Fe-Ni alloys the interatomic distances e been shown to change with the composition from 2.47 to 2.58 Å.

From a comparison of the hydrogen evolution potentials at high current densities 1 the interatomic distances in the alloys and pure metals support has been given to correlation between these two quantities established by M. E. Khomutov. As the ratomic distance in the alloy approaches 2.76 Å the hydrogen overvoltage on it de- ses.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ИХ РЕАКЦИОННОСПОСОБНОСТЬ В ПРОЦЕССАХ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

I. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ МОНОМЕРОВ ДЛЯ ОБЩЕГО СЛУЧАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Г. А. Штрайхман, А. А. Ваншейдт и Г. А. Петрова

Измерение констант относительной активности мономеров или т называемых «констант сополимеризации» [1—4] является важной задач как при непосредственном изучении процессов сополимеризации тех и. иных мономеров, так и в случаях использования этих процессов для и следования проблемы зависимости между химической структурой нен сыщенных соединений и их реакционной способностью.

В настоящее время известны пять методов определения величин констант сопол меризации r_1 и r_2 по данным анализа состава сополимеров. Сюда относятся: 1) мет подобранной кривой Алфрея и сотр. [3]; 2) метод пересечений Майо и Льюиса [3) метод наклонной прямой Финемана и Росса [5]; 4) метод С. С. Медведева и А. Д. А кина [6] и 5) аналитический метод Джоши и Капура [7].

Все существующие методы определения величин r_1 и r_2, за исключением мето индийских ученых Джоши и Капура, являются графическими и включают субъекти ный фактор при нахождении величин констант.

Аналитический метод Джоши и Капура вполне объективен и должен давать на более точные результаты, однако поскольку он основан на дифференциальной фор уравнения состава сополимеров, для расчетов могут быть использованы лишь опыты п весьма малых глубинах превращения.

В настоящей работе описывается аналитический метод определени констант сополимеризации r_1 и r_2, основанный на применении интеграл ной формы уравнения состава, являющийся развитием метода Май и Льюиса.

Метод пересечений Майо и Льюиса и его особенности

Дифференциальная форма уравнения состава сополимеров, представленная Ма и Льюисом [1] и, независимо от них, Алфреем и Гольдфингером [8], а также Уолло [9]:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} \frac{r_1 M_1 + M_2}{r_2 M_2 + M_1}, \quad (1)$$

связывает состав возникающего сополимера (m_1 и m_2) с составом исходной реакцио ной смеси (M_1 и M_2) при помощи констант r_1 и r_2.

Это уравнение дает линейную функциональную зависимость между величинам констант r_1 и r_2, однако состав реакционной смеси можно рассматривать практическ постоянным лишь для опытов с весьма малой глубиной превращения. Если последня превышает 3—5%, — возникает необходимость использования интегральной форм этого уравнения, представленной Майо и Льюисом [1]:

$$\lg \frac{M_2}{M_2^0} = \frac{r_2}{1 - r_2} \lg \frac{M_1 M_2^0}{M_1^0 M_2} - \frac{1 - r_1 r_2}{(1 - r_1)(1 - r_2)} \lg \frac{(r_1 - 1)\frac{M_1}{M_2} - r_2 + 1}{(r_1 - 1)\frac{M_1^0}{M_2^0} - r_2 + 1}. \quad (2)$$

ь M_1^0 и M_2^0— начальные молярные концентрации мономеров в реакционной смеси, $_1$ и M_2—наличные их концентрации на некоторой глубине превращения, которые т быть определены экспериментально. Ввиду того что интегральное уравнение е дает функциональной зависимости между определяемыми величинами $r_2 = f(r_1)$ ной форме, Майо и Льюис ввели вспомогательный параметр p и представили это нение в виде $r_2 = f(p)$ следующим образом:

$$r_2 = \frac{\lg \frac{M_2^0}{M_2} - \frac{1}{p} \lg \frac{1 - p(M_1/M_2)}{1 - p(M_1^0/M_2^0)}}{\lg \frac{M_1^0}{M_1} + \lg \frac{1 - p(M_1/M_2)}{1 - p(M_1^0/M_2^0)}}, \quad (3)$$

чем

$$p = \frac{1 - r_1}{1 - r_2}. \quad (4)$$

и экспериментальные величины $M^0{}_1$, $M^0{}_2$, M_1 и M_2, соответствующие отдельному ту, подставить в уравнение (3), то оно превратится в частное уравнение с числои коэффициентами вида $r_2 = f(p)$. Теперь каждому произвольно выбранному знаию параметра p по частному уравнению будет соответствовать определенное знаие r_2, а по уравнению (4) сопряженное значение r_1, которые и могут быть нанесены иде точек в координатной системе $r_1 - r_2$. Таким образом каждому единичному ту с определенным начальным составом смеси мономеров будет соответствовать оторая линия в координатах $r_1 - r_2$. Наклон этих линий меняется с изменением ального состава смесей.

Майо и Льюис рассматривают полученные таким образом линии как прямые в ожительной четверти, что было ими показано на примере системы стирол — меметакрилат.

Следует отметить, что параметр p имеет здесь чисто вспомогательный характер спользуется лишь на определенной стадии вычисления, после чего исключается из ьнейшего рассмотрения. Поскольку зависимость $r_2 = f(r_1)$ рассматривается как молинейная в положительной четверти координатной системы $r_1 - r_2$, оказывается можным ограничиться некоторыми совершенно произвольно выбранными (положительными или отрицательными) значениями p с тем лишь условием, чтобы соответующие значения величин r_1 и r_2, вычисленные по уравнениям (3) и (4), были положительными. Фиксированные таким образом точки соединяются прямой, которая лучае необходимости может быть экстраполирована в положительной четверти до сечения с прямыми, аналогично полученными из других опытов сополимеризации же мономеров.

Таким образом задача определения констант сополимеризации r_1 r_2 по методу Майо и Льюиса сводится к нахождению точки пересечения ямых, соответствующих, по крайней мере, двум различным опытам азными составами исходных смесей. Физический смысл имеют только ложительные решения. Этот метод широко применяется в исследовани- связанных с измерениями относительной активности мономеров r_1 r_2, однако в тех случаях, когда имеет место резкое различие между тавом сополимера и составом реакционной смеси, предлагаемый нами особ должен иметь известные преимущества.

Аналитический метод определения констант r_1 и r_2 для общего случая сополимеризации

Исследование интегрального уравнения состава (3), произведенное Майо и Льюи [1], показало, что функции $r_2 = f(r_1)$ имеют разрыв непрерывности в отрицатель областях между точками:

$$1) \quad r_1 = -\frac{M_2^0}{M_1^0}; \qquad r_2 = -\frac{M_1^0}{M_2^0}$$

$$2) \quad r_1 = -\frac{M_2}{M_1}; \qquad r_2 = -\frac{M_1}{M_2},$$

скривление на подходе к зоне разрыва.

Из этого обстоятельства можно сделать вывод, что чем больше численная в[ели]чина разности между M_2^0/M_1^0 и M_2/M_1, т. е. чем сильнее меняется состав реакц[ион]ной смеси с ходом процесса совместной полимеризации, тем больше будет расстоя[ние] между точками 1) и 2), тем в большей степени график $r_2 = f(r_1)$ будет отличатьс[я от] прямой линии.

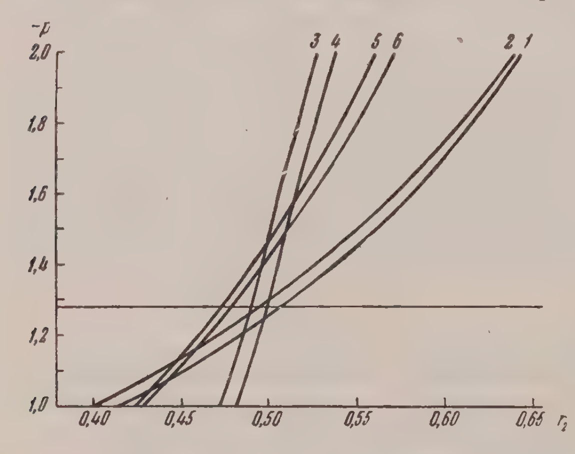
В общем случае сополимеризации, когда состав образующегося полимера р[езко] отличается от состава реакционной смеси, эти графики могут иметь заметную [кри]визну также и в положительной четверти координатной системы $r_1 - r_2$, что след[ует] принимать во внимание при определении констант [10]. Примерами таких сис[тем] могут являться хлоропрен — стирол, хлоропрен — метилметакрилат и ряд други[х].

С другой стороны, поскольку величины r_1 и r_2 в изотермических условиях п[ред]ставляют собой константы бинарной системы, то и параметр p, входящий в уравнени[е] и равный $(1 - r_1)/(1 - r_2)$, также должен иметь характер постоянной величины для д[ан]ной мономерной пары в тех же условиях. Более того, из анализа дифференциальн[ого] уравнения состава (1) следует, что параметр p имеет вполне определенный физичес[кий] смысл и выражает молярное отношение компонентов $M_2 : M_1$, которое соответств[ует] азеотропическому составу*.

Существенным является также то обстоятельство, что хотя интегра[ль]ное уравнение (3) и не дает зависимости между r_1 и r_2 в явном виде, та[к]ая зависимость между величиной r_2 и параметром p существует в явной фор[ме].

Перечисленные соображения побудили нас предложить следующ[ий] метод определения констант r_1 и r_2. [10].

Средняя величина параметра p, имеющая характер константы исслед[уе]мой системы, находится из серии опытов с различными составами нача[ль]ных смесей путем совме[ст]ного попарного решен[ия] аналитическим способ[ом] частных интегральн[ых] уравнений состава, со[от]ветствующих каждому о[т]дельному опыту. Найде[н]ная величина константы используется далее д[ля] расчета констант r_1 и [r_2] по каждому из частных и[н]тегральных уравнений т[и]па (3) и по уравнению (4). Из ряда полученных зн[а]чений величин r_1 и r_2, с[о]ответствующего числу о[т]дельных опытов, в кач[е]стве конечного результ[а]та находят их средние зн[а]чения. В отличие от «мет[о]да пересечений» Майо и Льюиса, при таком способе расчета использую[т]ся не любые произвольные значения параметра p, а вполне определе[н]ная его величина, имеющая характер константы данной системы, отп[а]дает необходимость графического построения и учитывается действ[и]тельный криволинейный характер зависимости $r_2 = f(r_1)$ в общем случ[ае] сополимеризации. В результате всего этот метод лишен элементов суб[ъ]ективности и дает однозначное решение поставленной задачи для опр[е]деленного ряда экспериментальных данных.



Система метилметакрилат (M_1) — метакриламид (M_2). Определение r_2 при $p = \text{const}$

Возможен также и графический вариант нового метода. В этом случ[ае] для каждого отдельного опыта по частным уравнениям состава строят[ся] графики в координатной системе $r_2 - p$, имеющие характер кривых (см. рис[у]нок). Каждое пересечение этих линий дает некоторую (положительну[ю] или отрицательную) величину параметра p. Из полученного ряда значен[ий]

* В тех случаях, где он возможен, т. е. где обе постоянные либо одновремен[но] <1, либо одновременно >1. В этих случаях $p>0$. Наоборот, отрицательная величи[на] p показывает, что азеотропического состава в данной системе не существует.

Таблица 1

Совместная полимеризация метилметакрилата (M_1) и метакриламида (M_2) при 70° в присутствии перекиси бензоила

№ опытов	Состав исходной смеси, мол. доли		Глубина полимеризации, %	Содержание азота, в сополимерах, вес. %	Состав реакц. смеси при данной глубине полимеризации		Частные интегральные уравнения состава	Примечание
	M_1^0	M_2^0			M_1	M_2		
1	0,7703	0,2297	29,41	2,40 2,30 2,20	0,5260	0,1830	$r_2 = \frac{0{,}09868 - 1/p \lg A}{0{,}16569 + \lg A}$; $A = \frac{1 - 2{,}874p}{1 - 3{,}353p}$	Полимеризация в массе
2	0,8077	0,1923	56,20	1,98 2,03 2,08	0,3292	0,1131	$r_2 = \frac{0{,}23043 - 1/p \lg A}{0{,}38983 + \lg A}$; $A = \frac{1 - 2{,}909p}{1 - 4{,}200p}$	То же
3	0,1979	0,8021	20,00	10,54 10,51 10,48	0,1370	0,6669	$r_2 = \frac{0{,}08816 - 1/p \lg A}{0{,}16825 + \lg A}$; $A = \frac{1 - 0{,}2006p}{1 - 0{,}2468p}$	Полимеризация в растворе этилового спирта
4	0,2122	0,7878	6,69	10,25 10,40 10,55	0,1905	0,7438	$r_2 = \frac{0{,}02492 - 1/p \lg A}{0{,}04685 + \lg A}$; $A = \frac{1 - 0{,}2562p}{1 - 0{,}2694p}$	То же
5	0,4783	0,5217	18,80	5,67 5,75 5,83	0,3652	0,4503	$r_2 = \frac{0{,}06391 - 1/p \lg A}{0{,}11717 + \lg A}$; $A = \frac{1 - 0{,}8111p}{1 - 0{,}9169p}$	» »
6	0,5047	0,4953	28,90	5,57 5,52 5,47	0,3270	0,3898	$r_2 = \frac{0{,}10401 - 1/p \lg A}{0{,}18851 + \lg A}$; $A = \frac{1 - 0{,}8389p}{1 - 1{,}019p}$	» »

p находят его среднюю величину, которая рассматривается как констан данной системы. Далее проводится прямая, параллельная оси абсци при найденном значении p = const. Абсциссы точек пересечения этой пр мой с кривыми отдельных опытов дают величины r_2 при p = con Окончательная величина константы r_2 находится как среднее арифмет ческое из этих значений. Искомое значение константы r_1 определяется уравнения (4) по известным величинам p = const и r_2= const.

Применение аналитического метода расчета констант сополимеризации к системе метилметакрилат (M_1) — метакриламид (M_2)

Система метилметакрилат — метакриламид показывает известное, хо и не столь резкое, как в некоторых других случаях, различие между с ставом возникающего сполимера и составом смеси мономеров. В завис мости от состава начальной смеси и глубины превращения сополим оказывается обогащенным в некоторой степени метилметакрилатом.

Таблица 2

Система метилметакриалат (M_1) — метакриламид (M_2). Определение констант p путем совместного решения частных уравнений состава

№ опыта	p	r_2	r_1	№ опыта	p	r_2	r_1
1—3	—1,210	0,487	1,621	2—5	—1,120	0,445	1,622
1—4	—1,245	0,497	1,626	2—6	—1,160	0,458	1,629
1—5	—1,040	0,432	1,591	3—5	—1,480	0,501	1,739
1—6	—1,060	0,440	1,594	3—6	—1,390	0,495	1,702
2—3	—1,255	0,488	1,643	4—5	—1,600	0,517	1,773
2—4	—1,290	0,499	1,643	4—6	—1,500	0,511	1,734

$$p_{cp} = \frac{\Sigma p}{12} = -1,279.$$

Все же и в этом случае графическое построение по способу Майо Льюиса при некоторых соотношениях компонентов показывает известну хотя и небольшую, кривизну функций $r_2 = f(r_1)$ в положительной четверт координатной системы r_1—r_2. Аналитический расчет по предлагаемом методу был выполнен на основ нии полученных нами эксперимен тальных данных, приведенных табл. 1.

Частные уравнения состав соответствующие опытам № 1, 2, 4, 5 и 6 указанной таблицы, б ли решены совместно попарно* методом подбора значений p, кот рые давали бы в каждом случа одинаковые решения относительн r_2 по обоим частным уравнениям Зная r_2 и p можно найти r_1 и уравнения (4). Результаты со местных решений частных уравн ний сведены в табл. 2.

Таблица 3

Аналитическое определение констант r_1 и r_2 по частным уравнениям состава на основании константы p = — 1,279

№ опыта	r_1	r_2
1	1,631	0,5068
2	1,646	0,4952
3	1,653	0,4894
4	1,641	0,4984
5	1,677	0,4709
6	1,658	0,4853

$$r_1 = \frac{\Sigma r_1}{6} = 1,651; \quad r_2 = \frac{\Sigma r_2}{6} = 0,491$$

На основании данных табл. 2 было найдено среднее значение констант p, оказавшееся из 12 определений равным

$$p_{cp} = -1,279.$$

* Опыты № 1 и 2, 3 и 4, а также 5 и 6 являются параллельными и соответству щие им частные уравнения не подлежат совместному решению.

Далее, во втором приближении были найдены значения r_1 и r_2, при $p = -1{,}279$ по каждому из шести частных уравнений табл. 1, а затем и сред-е величины этих констант (табл. 3).

Для определения погрешностей были взяты абсолютные величины зностей Δr_1 и Δr_2 между найденными средними величинами констант их значениями, полученными ранее в первом приближении, которые держатся в табл. 2. Затем были найдены средние величины погрешностей. пределение погрешностей показано в табл. 4.

Таблица 4

Система метилметакрилат (M_1) — метакриламид (M_2). Величины погрешностей при определении констант r_1 и r_2

№	Δr_1	Δr_2	№	Δr_1	Δr_2
1	Δ_{1-3} 0,040	0,003	7	Δ_{2-5} 0,029	0,045
2	Δ_{1-4} 0,025	0,007	8	Δ_{3-6} 0,022	0,032
3	Δ_{1-5} 0,060	0,058	9	Δ_{3-5} 0,088	0,011
4	Δ_{1-6} 0,057	0,050	10	Δ_{3-6} 0,051	0,005
5	Δ_{2-3} 0,007	0,002	11	Δ_{4-5} 0,122	0,027
6	Δ_{2-4} 0,008	0,009	12	Δ_{4-6} 0,083	0,021

$$\Delta r_1 = \frac{\Sigma \Delta r_1}{12} = 0{,}047; \quad \Delta r_2 = \frac{\Sigma \Delta r_2}{12} = 0{,}023$$

Таким образом константы сополимеризации системы метилметакрилат M_1) — метакриламид (M_2) при 70° имеют следующие значения:

$$\left.\begin{array}{l} r_1 = 1{,}65 \pm 0{,}05 \\ r_2 = 0{,}49 \pm 0{,}02 \end{array}\right\} p_1 = -1{,}28.$$

Іо данным Кровелса и Сметса [11] константы сополимеризации этой сп-темы, рассчитанные на основании дифференциального уравнения состава 1) по методу «подобранной кривой», имеют при 65° следующие значения:

$$r_1 = 1{,}5; \qquad r_2 = 0{,}47$$

Экспериментальная часть

Мономеры. Метилметакрилат промывался 10%-ным раствором едкого атра и водой до нейтральной реакции по фенолфталеину и перегонялся ри атмосферном давлении, причем собиралась фракция в пределах 100—00,5°, $d_4^{20} = 0{,}9456$. Метакриламид был синтезирован по методу Аркуса 12]. Свежеперегнанный метилметакрилат встряхивался с 8—10-кратным збытком концентрированного раствора аммиака в течение 70 час. на олоду до образования гомогенного раствора, из которого при вымораживании при помощи охлаждающей смеси из твердой углекислоты и ацетона ыпадал метакриламид. Полученный продукт плавился при 110° и не требовал дополнительной очистки. C_4H_7ON. %N рассчитано 16,46%; найдено 6,50%.

Получение сополимеров. Сополимеризация метилметакрилата и метакриламида проводилась в растворах этилового спирта, при небольшой концентрации амида также в массе, при 70° в запаянных мпулах, в присутствии воздуха, под влиянием перекиси бензоила (0,1 ес. %) и прерывалась на некоторых стадиях превращения.

Навески реакционной смеси, содержавшей точно дозированные колиества мономеров (50—60 миллимолей), вносились в стеклянные ампулы, апаивание которых производилось при охлаждении их смесью льда поваренной соли. Были приготовлены три серии мономерных смесей:

1) 80% M_1 + 20% M_2;
2) 50% M_1 + 50% M_2;
3) 20% M_1 + 80% M_2.

Каждая серия состояла из двух параллельных опытов, которые различались глубиной полимеризации. Опыты первой серии проводились в массе, опыты второй и третьей серий — в растворе этилового спирта. Полимеризаты, полученные без растворителя при низких глубинах полимеризации, представляли собой бесцветные сиропообразные жидкости, а в присутствии растворителя полимеры выпадали из раствора в виде хлопьев. Полимеризаты, полученные на более высоких глубинах превращения, имели вид гелеобразных, частично затвердевших масс. Опыты первой серии на малых глубинах давали сополимеры, легко растворимые в ацетоне, выделение и очистка которых производилась путем переосаждения из ацетона в этиловый эфир.

Сополимеры второй и третьей серии не растворялись в обычных органических растворителях, поэтому очистка их от не вступивших в реакцию мономеров производилась путем длительной и многократной экстракции ацетоном при комнатной температуре.

Глубина превращения определялась весовым путем по выходу очищенных и высушенных до постоянного веса полимеров. Сополимеры анализировались на содержание азота по микрометоду Дюма, дававшему хорошо воспроизводимые результаты. Результаты опытов приведены выше в табл. 1.

Выводы

1. Существующие методы определения констант относительной активности мономеров (констант сополимеризации) r_1 и r_2 в большинстве случаев основаны на применении дифференциальной формы уравнения состава и могут использовать экспериментальные данные, полученные лишь при весьма малой глубине полимеризации. Наиболее точным и объективным из них является аналитический метод Джоши и Капура.

2. Метод пересечений Майо и Льюиса позволяет использовать интегральную форму уравнения состава, однако не учитывает кривизны экспериментальных линий $r_2 = f(r_1)$ в общем случае сополимеризации, когда процесс резко отличается от азеотропического.

3. Предложен аналитический метод определения констант относительной активности мономеров r_1 и r_2 для общего случая сополимеризации, основанный на интегральной форме уравнения состава, учитывающий криволинейный характер зависимости между определяемыми величинами и дающий однозначное решение для определенного ряда экспериментальных данных. Представлен также графический вариант этого метода.

4. Изучена совместная полимеризация метилметакрилата (M_1) и метакриламида (M_2) при 70° под влиянием перекиси бензоила. При помощи аналитического метода найдены следующие величины констант системы:

$$r_1 = 1{,}65 \pm 0{,}05;\ r_2 = 0{,}49 \pm 0{,}02;\ p = -1{,}28.$$

Академия наук СССР
Институт высокомолекулярных соединений
Ленинград

Поступила
7.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. F. R. Mayo, F. M. Lewis, Journ. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
2. F. R. Mayo, C. Walling, Chem. Rev., 46, 191, 1950.
3. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, М., 1953.
4. С. Н. Ушаков, С. П. Миценгендлер, Г. А. Штрайхман, Успехи химии, 19, 3, 265 1950.
5. M. Fineman, S. D. Ross, Journ. Polym. Sci., 5, 2, 259, 1950.
6. А. Д. Абкин и С. С. Медведев, Журн. физ. химии, 21, 11, 1269, 1947.
7. R. M. Joshi, S. L. Kapur, Journ. Polym. Sci., 14, 77, 508, 1954.
8. T. Alfrey, G. Goldfinger, Journ. Chem. Phys., 12, 205, 1944.
9. E. F. Wall, Journ. Amer. Chem. Soc., 66, 2050, 1944.
10. Г. А. Штрайхман, Диссертация, ЛТИ им. Ленсовета, Л. 1950.
11. K. Crauwels, G. Smets, Bull. Soc. chim. Belg., 59, 443, 1950.
12. Arcus, Journ. Chem. Soc., 11, 2732, 1949.

STUDY OF THE EFFECT OF THE STRUCTURE OF UNSATURATED COMPOUNDS ON THEIR REACTIVITY IN THE POLYMERIZATION PROCESS

G. A. Shtraikhman, A. A. Vansheidt **and** ***G. A. Petrova*** *(Leningrad)*

Summary

The most widespread method of determining the relative activity constant of mono- e in the porocess of copolymerization is the graphic «intersection method» of Mayo and s. The method, however, does not take into account the curvilinearity of the expe- ntal lines $r_2 = f(r_1)$ in the general case of copolymerization. An analytical method etermining the copolymerization constants has been proposed which is an extension e Mayo and Lewis method, making use of an auxiliary parameter «p», as a constant of system. The method takes into consideration the curvilinear character of the depend- between the quantities being determined and gives a single-valued solution for a icular series of experimental data. A graphic variation of the method has also been n. With the aid of the analytic method and based on experimental data the con- ts of the system methyl methacrylate—methacrylamide under the action of benzoyl xide at 70° have been determined: $r_1 = 1.65 \pm 0.05$; $r_2 = 0.49 \pm 0.02$; $p = -1.28$.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ ω-ПОЛИМЕРА МЕТИЛАКРИЛАТА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

В. А. Каргин и В. А. Кабанов

При радикальной полимеризации некоторых дивиниловых и ви ловых соединений наряду с образованием обычных α- и μ-полимеров ин да происходит образование так называемых ω-полимеров. ω-Полиме получаются в тех же условиях, что и соответствующие μ-полимеры, нако они резко отличаются от них своей непрозрачностью, неоднор ностью и очень малыми разрывными удлинениями. Кроме того, ω-пол меры в отличие от μ-полимеров обладают активными свойствами, т. способностью инициировать ω-полимеризацию своего и других моно ров. Выяснение механизма ω-полимеризации и природы ω-полимер представляет теоретический и известный практический интерес, так к обращение процесса полимеризации в сторону образования ω-полиме крайне нежелательно при промышленном синтезе.

В литературе имеется ряд работ, посвященных изучению кинети ω-полимеризации [1—4]. Среди механизмов ω-полимеризации наибол обоснованным представляется механизм, предложенный А. Н. Праве никовым и С. С. Медведевым [2, 4]. Он предусматривает флуктуацио ное возникновение зародыша ω-полимера в виде структурированно полимерного уплотнения в среде полимеризующегося по радикально механизму мономера. В дальнейшем это уплотнение ведет себя, как свое образная осмотическая ячейка. Процессы полимеризации, протекающи внутри уплотнения, приводят к увеличению там концентрации полиме ных молекул и, следовательно, к возрастанию давления набухания. Рос давления набухания, в свою очередь, приводит к обрыву отдельных по лимерных цепочек, мешающих уплотнению увеличиваться в объеме, генерации за счет этого свободных радикалов. Процесс продолжается самоускоряясь, вплоть до исчерпания запаса мономера. Таким образо с момента возникновения зародыша отпадает необходимость в расходо вании дополнительного инициатора, так как полимерно-мономерная си стема сама «производит» свободные радикалы.

В настоящей работе сделана попытка подойти к объяснению особен ностей ω-полимеров путем изучения и сравнения физико-химических свойств ω- и μ-полимеров метилакрилата.

П о л у ч е н и е п о л и м е р о в. ω-Полимер метилакрилата был синтезирован нами в две стадии. Вначале в результате кратковременной фотополимеризации в отсутствие кислорода и последующей темновой реакции получалась смесь ω- и μ-полимеров. Из этой смеси вырезался кусочек ω-полимера, служивший зародышем. Зародыш в условиях, исключавших контакт с кислородом, переносился в специальную емкость, сообщавшуюся с ампулой, в которую был налит мономер. В этой емкости метилакрилат, поступавший через паровую фазу, полимеризовался на зародыше. В результате удавалось получить чистый ω-полимер.

μ-Полимер получался 6-часовой фотополимеризацией метилакрилата в отсутствие кислорода.

Для выяснения строения полученных полимеров были использованы рентгенографический, термомеханический и сорбционный методы. Кроме того, изучались окислительная деструкция и действие излучений высокой энергии на ω- и μ-полимеры.

Рентгенографическое изучение ω- и μ-поли-
ров. Рентгенографирование тонких срезов ω- и μ-полимеров произ-
илось при помощи аппарата УРС-70 на плоскую пленку. Было исполь-
ано K_α излучение меди ($\lambda = 1{,}539$ Å).

Типичные рентгенограммы, полученные для ω- и μ-полимеров, оказа-
сь совершенно идентичными. На них наблюдались по два диффузных
льца, максимумы которых соответствовали расстояниям $d_1 = 4{,}2$ Å
$d_2 = 6{,}9$ Å. Это указывает на аморфную структуру обоих полимеров
а отсутствие заметной разницы в их ближнем порядке.

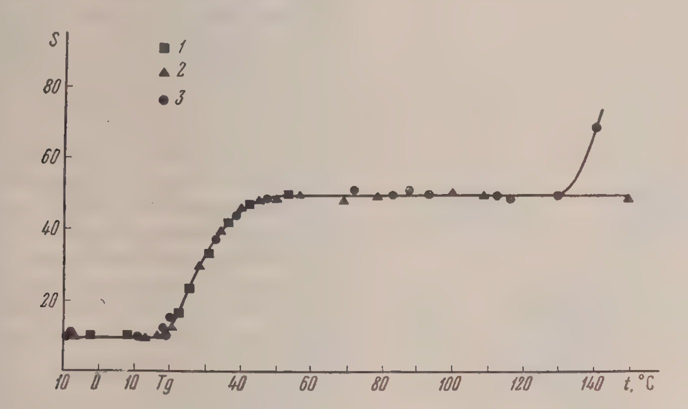


Рис. 1. Термомеханические кривые для ω- и μ-полимеров: *1* — ω-полимер; *2* — μ-полимер; *3* — ω-полимер, деструктированный нагреванием на воздухе. T_g — температура стеклования. Разность величин деформаций S, полученная под действием нагрузок в 50 и 5 *г*, выражена в условных единицах

Результаты рентгеновского исследования свидетельствуют о том, что
ичину резких различий ω- и μ-полимеров следует искать не в особен-
стях химического строения их цепей.

Термомеханические стойства ω- и μ-полимеров метил-
крилата. Термомеханическое изучение ω- и μ-полимеров производи-
сь на динамометрических весах, описанных ранее [5]. Деформации
разцов под действием малых постоянных нагрузок измерялись в ши-
ком интервале температур.

Образцы ω-полимера в виде таблеток диаметром 7 *мм* и толщиной 2,5 *мм* готови-
сь прессованием на лабораторном прессе при давлении 1080 *кг/см*^{2} и 80° С с после-
ющим охлаждением под давлением. Получавшиеся таблетки, в отличие от исход-
го ω-полимера, были однородны и прозрачны. Однако в результате последующего
ительного прогрева они снова приобретали вид и форму исходного ω-полимера,
о указывало на отсутствие заметных необратимых изменений в условиях прессо-
ния. Тенденция таблеток изменять свою форму при прогреве не позволяла во время
пытаний этих образцов поднимать температуру выше 60° С, но такая температура
е соответствовала выходу термомеханических кривых на горизонтальный участок,
о для наших целей было достаточным. Ниже 60° С за время опыта ощутимых изме-
ний формы таблеток не происходило.

Образцы ω-полимера в виде таких же таблеток вырезались непосредственно из
ока.

Кроме того, исследовались образцы ω-полимера, частично деструктированного
греванием на воздухе при 130°С и превращенного таким путем в прозрачную эла-
ическую массу, из которой образцы также готовились прессованием.

На рис. 1 представлены результаты термомеханических испытаний на
намометрических весах. Видно, что термомеханические кривые для всех
ех типов полимерных образцов совпадают вплоть до 120° С. Уже одно
впадение температур стеклования указывает на то, что аномальные

физические свойства ω-полимера нельзя объяснить большей частотой е пространственной сетки по сравнению с μ-полимером. В самом деле, д того чтобы, например, объяснить малые разрывные удлинения ω-пол мера, следовало бы принять, что расстояния между узлами в его сет меньше величины кинетического сегмента цепи, но это должно было привести к увеличению температуры стеклования, чего в действител ности не наблюдается. Кроме того, высоты горизонтальных участков термомеханических кривых ω- и μ-полимеров при температурах, больши T_g, которые соответствуют величинам высокоэластических деформац и обратно пропорциональны высок эластическим модулям, оказываютс одинаковыми при малых деформац ях, производимых на динамометр ческих весах. Это указывает на т что различия в частоте сеток ω- μ-полимеров метилакрилата не сущ ственны. Наконец, термомеханич ские кривые, полученные для обра цов ω-полимера, частично деструк тированного нагреванием на воздух совпадают с кривыми для исходны ω- и μ-полимеров. Это свидетельс вует о том, что сплошная трехмерна сетка в ω- и μ-полимерах достаточн редка, так как ее отсутствие последнем случае (деструктирован ный ω-полимер течет при 130° С) н сказывается на высокоэластических свойствах полимера при малых д формациях.

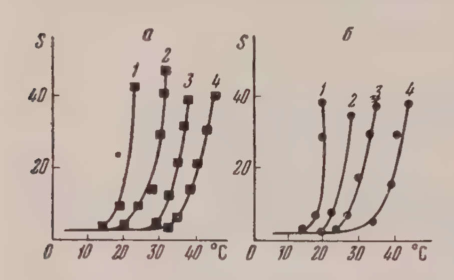


Рис. 2. Зависимость деформации от частоты воздействия нагрузки при разных температурах. Кривые *1*, *2*, *3*, *4* соответствуют частотам воздействий 1, 10, 100 и 1000 мин.$^{-1}$; *а* — μ-полимер; *б* — ω-полимер. Величины S выражены в условных единицах

Кроме того, была изучена зависимость величин деформации обра цов ω- и μ-полимеров от частоты воздействия нагрузки при разных темпе ратурах. На рис. 2 представлены результаты измерений, проведенных пр помощи прибора Александрова — Гаева [6]. Совпадение этой зависимост для ω- и μ-полимеров подтверждает выводы о характере пространственны сеток в этих полимерах.

Изучение сорбции метилпропионата ω- и μ-полимерам метилакрилата. Сорбционные свойства ω- и μ-полимеров изучалис при помощи установки и по методике, описанным ранее [7]. В качеств сорбента применялся метилпропионат—гидрированный мономер метил акрилата. Известно, что сорбция гидрированных мономеров соответству ющими полимерами непосредственно отражает плотность упаковки конфигурационный набор макромолекул [7].

На рис. 3 представлены изотермы сорбции при 25° С, полученные дл исходных образцов ω- и μ-полимеров, предварительно освобожденных о небольшой примеси растворимой фракции 50-часовой экстракцией аце тоном в аппарате Сокслета. Как видно из рис. 3, вплоть для значения p_1/p_1^0, равного 45%, ω-полимер сорбирует больше, чем μ-полимер, что особенно заметно при малых относительных давлениях пара метилпро пионата. Это можно объяснить наличием микропустот в ω-полимере, за полнение которых дает дополнительный привес образца. При больших значениях p_1/p_1^0, когда микропустоты в ω-полимере оказываются запол ненными, и определяющую роль начинает играть процесс «энтропийног растворения» низкомолекулярного компонента в объеме полимера, изо термы сорбции пересекаются: ω-полимер сорбирует меньше, чем μ-поли мер. Это связано с ограниченной подвижностью (конфигурационным на бором) цепей в ω-полимере. Различная подвижность цепей в полимера одного и того же химического строения может быть обусловлена различиями в частоте сеток и наличием напряжений в структуре одного из по-

ров, не способных релаксировать в процессе набухания. Первая при-
. как было показано термомеханическими опытами, в данном случае от-
вует. Остается допустить второе. Существование фиксированных на-
жений в структуре ω-полимера нетрудно представить, если принять
низм ω-полимеризации, предложенный А. Н. Праведниковым и
Медведевым [2, 4]. В самом деле, процесс полимеризации с момента
икновения зародыша протекает в рамках набухшей полимерной сет-
Состояние набухания непрерывно, вплоть до окончания полимери-
и, фиксируется химически-
связями, образующимися
структурировании. Однако
одаря релаксационным про-
ам, частично протекающим
время полимеризации (на-
мер, за счет контракции,
исходящей при полимери-
и мономера), известная
ижность цепей в ω-поли-
все же сохраняется.

Высказанные соображения
золяют объяснить равенство
окоэластических модулей ω-
-полимеров при небольших
ормациях и малые разрыв-
удлинения ω-полимера.
иствительно, при небольших
ормациях для полимеров
накового химического строе-
величина модуля и релак-
ионный набор определяются
мерами участков макромо-
ул, способных перемещать-
относительно друг друга.
ω- и μ-полимерах при малой
тоте сетки эти размеры оказываются одинаковыми. При значитель-
х деформациях начинает проявляться разница в расстояниях, на
орые способны переместиться участки макромолекул относительно
уг друга. В случае полимера, цепи которого в известной мере натя-
ты еще в исходном состоянии, эти расстояния оказываются сущест-
нно меньшими, что и определяет его малые разрывные удлинения.

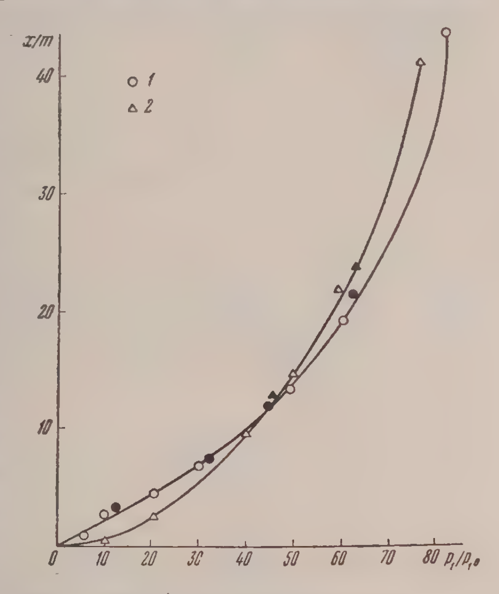


Рис. 3. Изотермы сорбции метилпропионата ω- и μ-полимерами метилакрилата: *1* — ω-полимер; *2* — μ-полимер. Черные точки — десорбция

Для выяснения влияния длительного прогрева на плотность упаков-
цепей в ω-полимере мы сравнили сорбцию метилпропионата исходным
подвергавшимся экстракции образцом и образцом ω-полимера, про-
тым в высоком вакууме при 120° в течение 70 час. До прогрева и после
огрева образцы содержали около 4% растворимой фракции. Это ука-
вает на то, что в условиях прогрева не происходило заметной деструк-
и ω-полимера. Результаты измерений представлены на рис. 4.

Рисунок показывает, что изотермы сорбции для прогретого и непро-
етого образцов совпадают. Этот факт можно считать подтверждением
го, что подвижность цепей в ω-полимере ограничена натяжениями,
эти натяжения зафиксированы связями, не способными разрушаться в ус-
виях прогрева. В противном случае в рамках редкой сетки, имеющей
сто в ω-полимере, при длительном прогреве произошла бы объемная
лаксация, плотность упаковки ω-полимера увеличилась бы и прибли-
лась к плотности упаковки μ-полимера, что отразилось бы на ходе сорб-
онной изотермы. В действительности этого не происходит.

О возможностях превращения ω-полимера ме-
илакрилата в μ-полимер. Результаты описанных выше опы-

тов позволяют высказать предположение, что особые свойства ω-по мера, отличающие его от μ-полимера, обусловлены наличием в пер микро- и макропустот и напряженностью его пространственной сет Поэтому было интересно ликвидировать эту напряженность и посм реть, насколько при этом свойства ω-полимера приблизятся к свойст μ-полимера.

Сравнение изотерм сорбции для исходного и длительного прогрет в вакууме образцов ω-полимера показывает, что напряжения в струк ре ω-полимера зафиксированы химическими связями, и, следовател их релаксация невозможна без разрыва этих связей. Иными слова

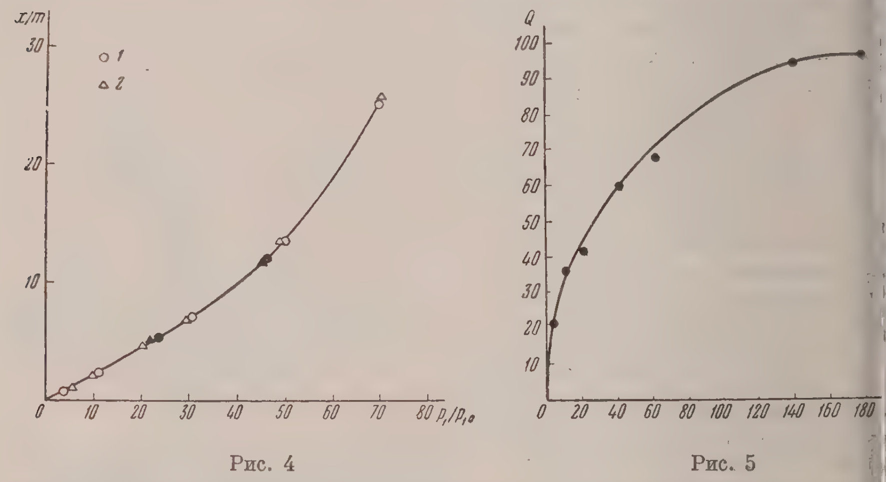


Рис. 4 Рис. 5

Рис. 4. Изотерма сорбции метилпропионата прогретым и непрогретым образцами полимера: *1* — ω-полимер исходный; *2* — ω-полимер, прогретый в вакууме. Черн точки — десорбция

Рис. 5. Зависимость растворимости ω-полимера от времени пластикации

снятие напряжений может произойти только в результате процессов хим ческой релаксации, когда напряженные участки цепей получат возмо ность рваться и приобретать более вероятные конфигурации. Этого ок залось возможным достигнуть тремя путями: а) пластикацией ω-полиме на лабораторных микровальцах, б) нагреванием ω-полимера на возду в) действием γ-излучения радиоактивного Co^{60}.

а) Пластикация ω-полимера на лабораторных микровальц производилась при комнатной температуре в присутствии ки лорода воздуха. В результате пластикации ω-полимер быстро превр щался в прозрачную эластичную однородную пленку, способную хоро растягиваться. При этом в результате обрыва цепей, и в перву очередь наиболее напряженных из них, происходила релаксация напр жений и уплотнение ω-полимера. Рост растворимости ω-полимера в зав симости от длительности вальцовки описывается монотонно возрастающ кривой, представленной на рис. 5. Это указывает на то, что при пластикац на воздухе процесс идет в основном в сторону деструкции ω-полимер

б) Нагревание ω-полимера на воздухе. При нагревании ω-полиме на воздухе при температуре 120—130° С он превращался в прозрачну эластичную однородную массу, способную хорошо растягиваться и п внешним признакам ничем не отличавшуюся от обычных полимеров м тилакрилата. В этом случае, как и в случае пластикации, происходил химическая релаксация напряжений за счет обрыва напряженных цеп и их перегруппировки в ненапряженное состояние, которая легко осущ

ялась при повышенной температуре. Несомненно, что в данном слу- имела место окислительная деструкция, так как при нагревании лимера в высоком вакууме с ним не происходит никаких заметных из- ений даже при 170°С. Вероятнее всего, что процесс окисления проте- через стадию образования гидроперекисей по местам α-углеродных мов цепи и последующего их распада.

И при пластикации и при нагревании ω-полимера на воздухе обра- утся растворимые продукты, лишенные сплошной пространственной уктуры, что отличает их от ω- и μ-полимеров. Однако при облучении вакууме γ-лучами в таких частично деструктированных образцах олимера вновь удается создать сплошную сетку за счет процессов струк- урирования, которые при этом протекают. Но вновь образованная сетка не является напряженной, поэтому такой полимер, оставаясь про- чным, сохраняет и способность к значительным растяжениям, т. е. ктически превращается в μ-полимер.

в) Действие γ-излучений на ω- и μ-полимеры метилакрилата. Облу- ние в вакууме.

В качесвте источника γ-лучей служил радиоактивный изотоп Co^{60}, активно- ю в 100 *кюри*. Мощность дозы составляла 100 рентген/сек. Облучение проводилось апаянных стеклянных ампулах, предварительно откаченных до высокого вакуума. ложение ампул относительно источника было фиксированным. Для опыта были взя- образцы ω- и μ-полимеров, из которых имевшаяся там растворимая фракция была лена 50-часовой экстракцией ацетоном в аппарате Сокслета. Облучение продолжа- ь 38 час. (доза 13,7 млн. рентген).

Внешний вид образцов после облучения не изменился. Они по-преж- му оставались нерастворимыми. Это объясняется тем, что при облучении лиметилакрилат структурируется. В этом мы убедились, облучая валь- ванные и частично деструктированные нагреванием на воздухе образ- ω-полимера, которые после облучения переставали растворяться. литературе также имеются сведения о структурирующем действии из- учений высокой энергии на полиметилакрилат [8].

Облучение на воздухе приводит к несколько иным ре- льтатам. Аналогично подготовленные образцы ω- и μ-полимеров были одвергнуты облучению γ-лучами на воздухе при той же мощности и ве- чине дозы. Внешний вид образцов после облучения сохранился преж- им. μ-Полимер остался практически нерастворимым, однако ω-поли- ер после облучения стал легко растворяться. Введение перед облуче- ием в ω-полимер 1% нафтената меди в качестве ингибитора замедляет ереход полимера из нерастворимого в растворимое состояние. Так, полимер без ингибитора, получив на воздухе дозу в 13,7 млн. рентген, ановился расстворимым на 97%, в то время как тот же полимер с вве- нным ингибитором, получив такую же дозу при той же ее мощности, створялся только на 57%. При облучении на воздухе присутствие кис- орода направляет процесс в сторону окислительной деструкции поли- ера. Однако, как было показано в работах [9, 10] на примере поли- илена, существенную роль при этом играет соотношение скорости диф- узии кислорода в полимер и скорости образования свободных радикалов и облучении, определяемой его интенсивностью. В случае неплотно акованного ω-полимера скорость диффузии кислорода в образец велика, этому процесс энергично направлятся в сторону окислительной де- рукции. В случае более плотно упакованного μ-полимера при той же тенсивности облучения скорость диффузии кислорода оказывается недо- аточной, поэтому деструкция гораздо менее ощутима. Действие нафте- та меди заключается в ингибировании процессов радиационного окис- ения.

Известно, что химическое действие ионизирующих излучений на по- имеры сводится к диссоциации макромолекул и образованию свободных

радикалов. Последние взаимодействуют друг с другом и с невозбужд ными молекулами полимера. В результате этого взаимодействия, в нечном счете, происходит гашение свободных радикалов. Поэтому ес ственно было предположить, что под влиянием γ-излучения сетка ω-лимера, благодаря обрыву напряженных цепей и перегруппиро образующихся полимерных радикалов, должна перестроиться в ненап женную, характерную для μ-полимера. Однако на холоду это не про ходит. Полимерные радикалы ввиду их малой подвижности рекомби руют раньше, чем успевают п нять конфигурации, отвечаюп менее напряженному состояни Облученный ω-полимер по-пре нему остается неоднородн сохраняет малые разрывные уд нения и т. д. Учитывая это, провели облучение ω-полиме γ-лучами при повышенной темп ратуре, когда подвижность п лимерных радикалов возрастае

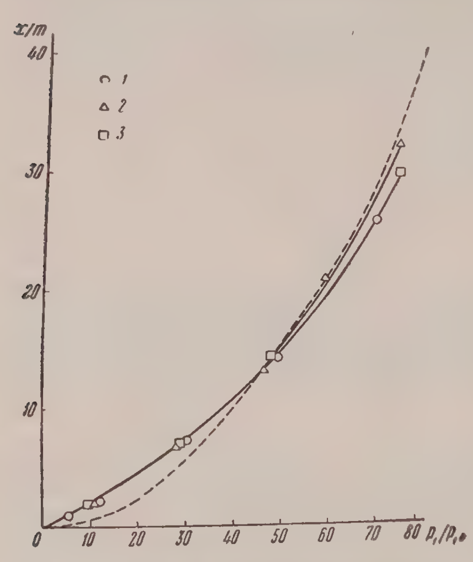


Рис. 6. Сравнение изотерм сорбции метилпропионата образцами ω-полимера, облученными в вакууме γ-лучами на холоду и при нагревании, с изотермами для исходных ω- и μ-полимеров: *1* — исходный ω-полимер; *2* — ω-полимер, облученный при нагревании; *3* — ω-полимер, облученный на холоду. Пунктиром обозначена изотерма сорбции для μ-полимера

С этой целью был использ ван источник γ-лучей Co^{60} а тивностью 750 *кюри*. Мощнос дозы составляла 180 рентген/се Облучение проводилось в запая ной стеклянной ампуле, предв рительно откачанной до высоко вакуума. Обогрев ампулы осущ ствлялся при помощи спец альной микроэлектропечи, кот рая надевалась на ампулу и вм сте с ней закреплялась в фи сированном положении относ тельно источника. Температур печи контролировалась при п мощи хромель-копелевой термо пары и регулировалась контакт ным гальванометром с точность до ±5°. ω-Полимер был облуче в течение 8 час. при 130° С и зате в течение 6 час. при 70° С. Интегральная доза составила 9,1 млн. рентге Выше уже указывалось, что при этих температурах в вакууме не происходи деструкции ω-полимера. В результате облучения получившийся продукт в отличие от исходного ω-полимера, обладал заметными разрывными уд линениями. В нем появились прозрачные области. Однако он по-прежнем остался нерастворимым. Иными словами, в этом случае благодаря повы шенной температуре, образующиеся в результате радиационного обрыв напряженных цепей полимерные радикалы успевали перегруппироваться Новая сетка, получившаяся при их рекомбинации, оказалась мене напряженной. Свойства обработанного таким образом образца ω-поли мера приближались к свойствам μ-полимера.

Для подтверждения соображений о влиянии напряжений в структур ω-полимера на его сорбционную способность, высказанных выше, мы получили изотермы сорбции метилпропионата образцами ω-полимера, облученными при нагревании и на холоду. Интегральная доза облучения в обоих случаях была одинакова. На рис. 6 представлены результаты сорбционных испытаний. Видно, что при больших упругостях пара изотерма сорбции ω-полимера, облученного при нагревании, проходит выше изотермы ω-полимера, облученного на холоду, и приближается к изо-

ие сорбции μ-полимера. Это связано с возрастанием конфигурацион-
о набора макромолекул в ω-полимере при релаксации напряжений в его
ке и увеличением за счет этого «энтропийной» сорбции.

Вместе с тем изотерма сорбции метилпропионата ω-полимером, облу-
ным на холоду, в условиях, когда релаксация напряжений не происхо-
, совпадает с изотермой, полученной для исходного ω-полимера. Это
чит, что в пределах, возможно, имевшего место изменения частоты
ки при облучении, сорбционная способность ω-полимера не меняется.

Выводы

1. ω-Полимер метилакрилата имеет аморфную структуру. Отсутствуют етные различия в ближнем порядке ω- и μ-полимеров.

2. Аномальные свойства ω-полимера обусловлены напряженностью ей и наличием в нем микро- и макропустот, создающихся в процессе ерогенно протекающей ω-полимеризации.

3. Рассмотрены возможности перестройки напряженной сетки ω-по-мера в ненапряженную, характерную для μ-полимера.

4. Результаты работы находятся в соответствии с механизмом ω-поли-ризации, предложенным А. Н. Праведниковым и С. С. Медведевым на сновании кинетических данных.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова,
Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступила
11.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

. Immergut, Macromolek. Chem., 10, 93, 1953.
. А. Н. Праведников и С. С. Медведев, ДАН, 103, 461, 1955.
. А. Н. Праведников, сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 322.
. А. Н. Праведников и С. С. Медведев, ДАН, 109, 579, 1956.
. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Журн. физ. химии, 23, 530, 1949.
. А. П. Александров и Ю. С. Лазуркин, Журн. техн.физики, 9, 1249, 1939.
7. А. А. Тагер и В. А. Каргин, Колл. журн., 10, 455, 1948.
8. Т. В. Гатовская, В. А. Каргин и А. А. Тагер, Журн. физ. химии, 29, 885, 1955.
9. E. J. Lowton, A. M. Beuch, J. Balwint, Nature, 172, 392, 1954.
0. Н. А. Словохотова и В. Л. Карпов, Сб. статей по радиационной химии, Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 196 и 207.
1. A. Chapiro, Journ. chim. phys. et Phys. chim. biol., 52, 246, 1955.

A PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF THE STRUCTURE OF THE ω-METHYL METHACRYLATE POLYMER

V. A. Kargin* and *V. A. Kabanov* *(Moscow)

Summary

The ω-polymer of methyl methacrylate possesses an amorphous structure. There s no marked difference in the near orders between the ω and μ-polymers. The anomalous properties of the ω-polymer are due to the strain in the chain and to the presence of micro and macro voids appearing in the heterogeneous ω-polymerization reaction. The possibility has been examined of the rearrangement of the strained ω-polymer network into the unstrained one characteristic of the μ-polymer. The results of the study are in accord with the ω-polymerization mechanism advanced by Pravednikov and Medvedev on the basis of kinetic data.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958 №

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙС ω-ПОЛИМЕРА ХЛОРОПРЕНА

В. А. Каргин и Н. А. Платэ

При полимеризации некоторых виниловых и диеновых соединен было давно замечено образование наряду с обычными формами полимер непрозрачных и нерастворимых губчатых образцов, обладающих акти ными свойствами, т. е. способных инициировать полимеризацию при в мещении их в среду мономера и получивших название ω-полимеров.

Образование подобных полимеров замечено в случае полимеризации димети бутадиена [1], хлоропрена [2], бутадиена [3], метилакрилата [4] и других соединени Природа подобных образований до настоящего времени не была выяснена, хотя инт ресные свойства ω-полимеров, как, например, непрозрачность, нерастворимость и н способность к формованию, объяснялись разными авторами весьма предположител ными, а иногда и произвольными допущениями, исходящими из данных кинетин ω-полимеризации. Из предложенных механизмов ω-полимеризации заслуживает вн мание предположение А. Н. Праведникова и С. С. Медведева [5], сделанное на осно изучения кинетики ω-полимеризации хлоропрена. Оно заключается в том, что ω-п лимеры образуются в системе в силу неравномерной концентрации (вследствие флу туации) свободных радикалов, и весь дальнейший процесс ω-полимеризации протека внутри готовой структуры за счет возникновения свободных радикалов при разры химических связей, вызванном ростом ω-полимера.

С целью изучения строения ω-полимеров нами было проведено физико химическое исследование ω-полимера хлоропрена с использованием струк турных, термомеханических, термодинамических и других методов.

Следует отметить, что ω-полимер хлоропрена представляет собой до вольно сложную модель. С одной стороны, гетерогенный характе ω-полимеризации, бурно протекающей внутри набухающей структуры создает напряжения роста. С другой стороны, наличие гибких полимерных молекул способствует релаксации этих напряжений, а присутстви полярных групп хлора и двойных связей в полимерной цепи создает дополнительные структурные особенности. Обычная ω-полимеризация осложняется в данном случае дополнительным сшиванием за счет непредельности полимерной молекулы.

Для сравнения параллельно изучались и другие формы полихлоропрена — прозрачный, нерастворимый и неактивный так называемый μ-полимер и промышленный серийный образец синтетического каучука из хлоропрена типа «Наирит 966» выпуска 1955 г. Этот растворимый линейный продукт в дальнейшем именуется α-полимером.

ω- и μ-полимеры хлоропрена были нами синтезированы в условиях высокого вакуума по методике, описанной ранее [6]. Рентгенографическое и электронографическое исследование ω- и μ-полимеров хлоропрена показало, что обе эти формы обладают одним и тем же набором периодов идентичности, соответствующим аморфной структуре и равным 4,9 и 9,6Å. Резкое различие в свойствах ω- и μ-полимеров нельзя объяснить изомерией строения, как это объяснялось ранее [7].

Исследование зависимости деформации от температуры для ω-, μ- и α-полимеров, проведенное на динамометрических весах [8], показывает, как видно из рис. 1, что ω-полимер хлоропрена обладает, по-ви-

...му, более частой пространственной структурой, чем μ-полимер. Дей...тельно, область перехода из стеклообразного в высокоэластическое ...ояние (область T_g) для ω-полимера лежит в интервале от —35° ... 10° С, т. е. выше, чем для μ-формы (от —55° до —10°) и α-формы ...т - 45 до + 50°). Кроме того, высота высокоэластической площадки, ...тно пропорциональна величине высокоэластического модуля, у ω-по...ера намного меньше, чем у μ-полимера и, в особенности, чем у α-формы. ...обные факты можно объяснить только существованием в ω-полихлоро...не сравнительно частой пространственной полимерной сетки, вслед...ие чего подвижность полимерных цепей уменьшена, что сказывается ...положении T_g. Кроме того, присутствие частых поперечных связей ...ичивает жесткость системы, а следовательно, и величину высоко...тического модуля.

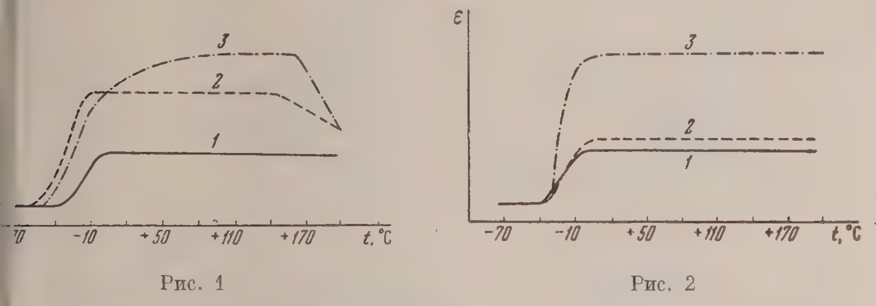


Рис. 1 Рис. 2

.... 1. Зависимость деформации от температуры: 1 — ω-полимер; 2 — μ-полимер; 3 — α-полимер; деформация ε дана в условных единицах

... 2. Зависимость деформации от температуры: 1 — ω-полимер; 2 — μ-полимер, про...тый при 180°; 3 — α-полимер, прогретый при 180°; деформация ε дана в условных единицах

Одновременно полное отсутствие пластичности и неспособность к фор...ванию ω-полихлоропрена также подтверждают наличие сравнительно ...стой пространственной сетки, которая к тому же, вероятно, находится ...напряженном состоянии в силу особенностей ω-полимеризации, проте...ющей внутри уже готовой структуры.

Как видно из рис. 1, величина высокоэластического модуля для ω-...лимера остается неизменной в широком интервале температур от ...10° до + 200° С, вплоть до температур его химического разложения, в то ...емя как μ- и α-полимеры уже при 150°С обнаруживают явное уменьше...е деформационной способности и увеличение высокоэластического мо...ля. При повышении температуры в α-полихлоропрене начинаются про...ссы термической вулканизации за счет наличия в полимерных цепях ...ойных связей; возникают поперечные связи, и величина высокоэласти...ского модуля увеличивается. Тот же самый процесс происходит и при ...гревании μ-полимера, так как пространственная сетка в этом случае ...вольно редкая, и дополнительная вулканизация вполне возможна. Для ...оверки этого предположения нами были подвергнуты термомехани...ским испытаниям образцы α- и μ-полимеров, прогретых на воздухе ...течение трех часов при 180°. Как видно из рис. 2, эти образцы уже не ...наруживали тенденции к падению деформации, область T_g смести...ась в сторону более высокой температуры, а высота высокоэластической ...ощадки прогретого μ-полимера стала почти идентичной с таковой для ...полимера.

Отсутствие процессов термической вулканизации для ω-полимера, ...становленное термомеханическими испытаниями, также подтверждает ...едположение о наличии в нем частой пространственной сетки.

Присутствие в ω-полихлоропрене частой пространственной сетки до
жно было сказаться и на величине релаксационного набора, котор
в этом случае должен быть очень небольшим. Это наблюдается при ра
смотрении хотя бы тех же термомеханических кривых рис. 1 и 2. Рисун
показывают, что область T_g в ω-полимере выражена довольно рез
в узком интервале температуры, в то время как в случае μ-полимера
в особенности α-полимера размытость области перехода из стеклообра
ного в высокоэластическое состояние свидетельствует о постепенной р
ализации все больших периодов релаксации при повышении температур

Особенно отчетливо релаксационные свойства полимеров можно н
блюдать при изучении зависимости деформации не только от темпер
туры, но и от частоты воздействия силы. Разным частотам воздейств

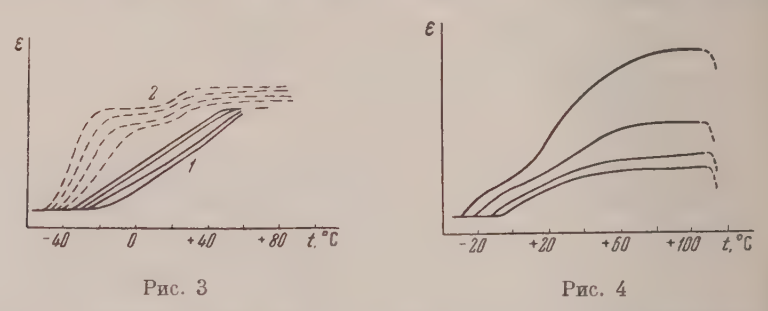


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Зависимость деформации от температуры и частоты воздействия силы: *1* — ω-полимер; *2* — μ-полимер; деформация ε дана в условных единицах

Рис. 4. Зависимость деформации от температуры и частоты воздействия силы для α-полимера хлоропрена, единицы деформации ε условные

силы отвечают, как известно, деформации различных по длине участк
цепных молекул, различные периоды релаксации.

Результаты термомеханических испытаний образцов полихлор
прена, при применении частоты воздействия силы 1000, 100, 10,
раз в минуту [9], приведены на рис. 3 и 4. В случае ω-полимера, ка
видно из рис. 3, релаксационный набор весьма невелик, и зависимост
деформации от частоты воздействия силы проявляется только при пер
ходе от стеклообразного к высокоэластическому состоянию, а в само
высокоэластической области такой зависимости не наблюдается. Подоб
ное явление было отмечено для резин высокой степени вулканизации [10
В случае μ-полимера релаксационный набор несколько шире, чем
ω-полимере, что свидетельствует о большей подвижности полимерны
цепей и о наличии в нем редкой пространственной сетки.

Термомеханическая частотно-деформационная кривая α-полихлоро
прена явно свидетельствует о широком релаксационном наборе, соответ
ствующем линейной структуре. Исключительно резко выраженна
частотная зависимость деформации в этом случае сохраняется на протя
жении примерно 80° С, и кривые, соответствующие разным частотам воз
действия силы, не сливаются, как это имеет место в случае полиизобути
лена [8]. Подобное явление можно объяснить только изменением вели
чины полимерных молекул во время опыта, так как под влиянием боль
ших сил, действующих на образец, уже при температуре ~ 60° и выше
начинаются процессы структурирования. Размеры полимерных моле
кул растут, релаксационный набор все время обогащается более медлен
ными периодами релаксации, и поэтому хотя повышение температуры
ускоряет процессы релаксации, однако кривые остаются примерно па
раллельными друг другу. Так продолжается до тех пор, пока действие

а го-либо одного фактора не превысит действие другого, или процесс г ктурирования дойдет до конца, и частотная зависимость деформа- и перестанет соблюдаться, или физические процессы течения под вли- м больших сил и температур преодолеют процессы структурирования, этом случае образец растечется, что и наблюдается в случае α-поли- ропрена.

Таким образом результаты термомеханических испытаний ω- и лихлоропрена заставляют предположить существование в ω-полимере ольно частой пространственной сетки, в то время как в μ-полимере ая сетка, по-видимому, очень редка.

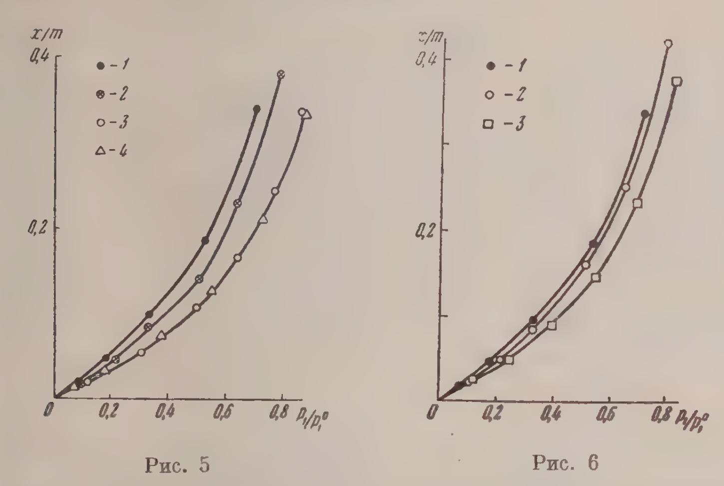


Рис. 5 Рис. 6

Рис. 5. Изотермы сорбции 1,2-дихлорэтана различными образцами полихлоропрена: *1* — μ-полимер; *2* — μ-полимер, прогретый при 180°; *3* — ω-полимер; *4* — ω-полимер, облученный γ-лучами; количество сорбированного 1,2-дихлорэтана *x* отнесено к *m* полимера

Рис. 6. Изотермы сорбции 1,2-дихлорэтана различными образцами полихлоропрена. *1* — μ-полимер; *2* — α-полимер; *3* — α-полимер, облученный γ-лучами; количество сорбированного 1,2-дихлорэтана *x* отнесено к *m* *г* полимера

Как уже упоминалось, было проведено и термодинамическое иссле- зание с использованием метода изотерм сорбции. Опыты проводи- сь в высоком вакууме с применением пружинных весов Мак-Бена и 25° С [11].

Как следует из рис. 5 и 6, изотермы сорбции 1,2-дихлорэтана различ- ми образцами полихлоропрена имеют одинаковый монотонный харак- о, т. е., по-видимому, полихлоропрен обладает плотной упаковкой, сорбция в основном идет за счет осуществления большого конфигура- онного набора при увеличении содержания низкомолекулярного ком- нента *. Поэтому можно предположить, что уменьшение сорбционной особности ω-полимера, по сравнению с μ- и α-полимерами, объясняется еднением конфигурационного набора полимерной цепи в результате личия частых узлов сетки; отрезки цепи между узлами значительно ньше в этом случае, чем в μ-полимере, и возможности проявления бкости у ω-полимера ограничены, по сравнению с μ-полимером. оме того, напряженное состояние цепей ω-полимера, возникшее в ре-

* Энергетическое взаимодействие между полихлоропреном и 1,2-дихлорэтаном, еющее место при смешении, нами не учитывалось ввиду того, что 1) по своей величине о не может быть большим и что 2) оно одинаково и действует в одну сторону для всех следованных образцов.

зультате особенностей ω-полимеризации, может также уменьшить с ционную способность, ибо вынужденно-выпрямленная полимерная почка обладает меньшим конфигурационным набором, чем ненапря ная. Вероятно, в случае ω-полимера хлоропрена имеют место оба эффекта, действующие в одном направлении.

Как следует из рис. 6, изотермы сорбции μ- и α-полимеров почти ностью совпадают, т. е. конфигурационный набор в обоих случаях мерно одинаков, откуда следует, что сетка в μ-полимере сравнител редкая, и, как было показано одним из нас и Т. В. Гатовской, нал редкой сетки не меняет гибкости молекул каучука [12]. Незначител расхождение в изотермах сорбции μ- и α-полимеров объясняется при ствием в α-полимере — промышленном образце — примесей посто них веществ — неозона, тиурама и т. п.

Для проверки предположения о возможности образования при про вании μ-полимера частой сетки, соответствующей ω-полимеру, был пос лен опыт по сорбции 1,2-дихлорэтана образцом μ-полимера, прогре в течение трех часов при 180° С. Как следует из рис. 5, сорбционная спо ность прогретого μ-полимера уменьшилась, и его изотерма сорбции приб зилась к таковой для ω-полимера, что тоже подтверждает образование лее частой сетки при прогревании μ-полимера. Можно ожидать, что еще более длительном прогревании μ-полимера удастся превратить се μ-полимера в сетку ω-полимера, и тогда различие в сорбционной спо ности ω- и μ-полимеров, если оно останется, будет определяться то наличием напряженности цепей в случае ω-полимера.

Было проведено также облучение ω- и α-полимеров γ-лучами от ис ника Co^{60}. Образцы полимеров, получившие дозу 70 млн. рентген в у виях высокого вакуума, были затем подвергнуты сорбционным испытан Как известно, действие излучения высокой энергии в случае полихл прена вызывает сшивание цепей и образование пространственной стру ры [13]. Весьма интересным представлялось выяснить, как влияет γ-и чение на свойства полимера одного и того же химического состава разного строения. Как следует из рис. 5 и 6, изотермы сорбции облу ного и необлученного ω-полимеров совпадают, в то время как в сл α-полимера сорбционная способность после облучения уменьшилась. можно объяснить тем, что образование дополнительного числа узлов облучении ω-полимера не сказывается на его сорбционной способно ибо их слишком мало по сравнению с уже имеющимся количеством уз (Тот факт, что в процессе облучения происходит сшивание, подтвержда падением содержания низкомолекулярной фракции в образце ω-полим определенным методом растворимости.) В случае же линейного α-п мера образование узлов пространственной сетки привело к небольш изменению сорбционной способности в силу ограничения конфигурац ного набора полимерной цепи. Таким образом результаты термодин ческих испытаний подтверждают предположение, сделанное на осн нии термомеханических исследований, о существовании в ω-поли хлоропрена частой пространственной сетки.

Выводы

1. Проведено физико-химическое исследование строения и сво ω- и μ-полимеров хлоропрена и сравнение их свойств с промышлен серийным образцом полихлоропрена.

2. Показано, что ω- и μ-полимеры хлоропрена обладают аморф структурой и имеют одинаковое строение полимерной цепи.

3. Показано, что специфические свойства ω-полимера хлоропрена о ловлены особенностями его строения — в основном наличием частой странственной, по-видимому, напряженной, полимерной сетки, в то мя как степень «сшитости» μ-полимера невелика.

4. Результаты настоящей работы находятся в согласии с предположе-м А. Н. Праведникова и С. С. Медведева о строении ω-полимеров, ланным на основе кинетических представлений.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова,
Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступила
7.VIII.1956

ЛИТЕРАТУРА

I. Kondakov, Journ. prakt. Chem., (2), 64, 109, 1901.
W. H. Carothers, J. Williams, A. M. Collins, J. E. Kirby, Journ. Amer. Chem. Soc., 53, 4214, 1931.
J. C. Devins, C. A. Winkler, Canad. Jouru. Res., B26, 356, 1948.
J. W. Breitenbach, H. P. Frank, Mch. chem., 78, 293, 1948.
А. Н. Праведников, С. С. Медведев, ДАН, 103, 461, 1955.
П. С. Шантарович, С. С. Медведев, Журн.физ.химии, 12, 1163, 1947.
П. С. Шантарович, Диссертация. Москва, 1950.
В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Журн. физ. химии, 23, 530, 1949.
А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин, Журн. техн. физики, 9, 1249, 1261, 1939.
Г. И. Гуревич, П. П. Кобеко, Журн. техн. физики, 9, 1267, 1939.
А. А. Тагер, В. А. Каргин, Колл. журн., 10, 455, 1948.
В. А. Каргин, Т. В. Гатовская, Журн. физ. химии, 30, 1852, 1956.
S. D. Gehman, L. M. Hobbs, Rubber Chem. a. Techn., 28, 12, 1955.

PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE POPCORN ω-POLYMER OF CHLOROPRENE

***V. A. Kargin* and *N. A. Platé* (*Moscow*)**

Summary

A physico-chemical study has been made of the structure and properties of ω- l μ-polymers of chloroprene and their properties have been compared with a routine ustrial sample of polychloroprene.

The ω- and μ-polymers have been shown to be amorphous and to possess identi- chain structures. The particular properties of the ω-polymer have been shown to due to the specificities of its structure, mainly a close, tri-dimensional, apparently ained polymer network, whereas the extent of interbinding of the μ-polymer is not so at.

The results of the present study are in accord with the proposition of Pravednikov l Medvedev as to the structure of ω-polymers made on the basis of kinetic studies.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958

АКТИВНОСТЬ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

II. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

О. М. Полторак

При рассмотрении свойств полупроводниковых катализаторов в никают два ряда вопросов: с одной стороны, это — вопросы, связан с общими представлениями о природе активного центра, а с другой вопросы разработки физико-математического аппарата, позволяющ найти законы формирования активных центров на поверхности крист лических катализаторов.

При рассмотрении первого вопроса может быть использована тео активных ансамблей Н. И. Кобозева [1].

При расширении области применения теории активных ансамб. следует иметь в виду, что ее общие представления шире математическ аппарата, разработанного для случая катализаторов, полученных несением малого количества активного вещества на инертный абсорб и имеющего целью дать экспериментальный метод определения чи атомов в активном центре.

Поэтому здесь прежде всего нужно отделить то, что является щим для большинства гетерогенных катализаторов, от некоторых особ ностей получения и свойств адсорбционных катализаторов. Общим ляется представление об активном центре как об определенном ансамб из n $(n \geqslant 1)$ атомов катализатора, не являющихся элементом простра ственной идеально-периодической решетки носителя.

Природа ансамблей ионных кристаллов

Полупроводники являются общим типом веществ-катализаторов только потому, что значительная часть практически используемых кат лизаторов является полупроводниками, но и в связи с тем фактом, к торый не может быть простой случайностью, что даже для процессо ускоряемых металлами, всегда можно подобрать катализатор полупрово никового типа. Это можно проиллюстрировать данными, приведенны в таблице, составленной в основном по материалам обзора [2]. Зде для иллюстрации приведены данные только для окислов и металлов и ра смотрены немногие простые реакции. Сходство полупроводниковых и м таллических катализаторов отмечалось неоднократно (см., наприме [3]).

Возникает естественный вопрос о причине подобного сходства и пр роде активных центров ионных кристаллов.

С химической точки зрения, полупроводники являются наибол поливариантными телами. Как правило, они не являются точно стехи метрическими кристаллами и в своей ионной решетке содержат избыт атомно-дисперсного металла или металлоида, присутствующего в ви «дефектов» решетки. Поэтому на поверхности ионных кристаллов пол проводников могут существовать как заряженные, так и незаряженн активные центры, причем последние всегда будут «ансамблями», ибо о представляют нарушения однотипности строения окружающей решетк

Активность металлических и полупроводниковых катализаторов

ип реакции	Субстрат	Катализаторы
ложение	NH_3	Металлы: Fe, Ag, Pt, Os, Rh, Cu, W Окислы: Ag_4O_3, CrO_3, $Fe(OH)_2 + Fe(OH)_3$
ложение	N_2O	Металлы: Pt, Pd Окислы: CuO, NiO, Cr_2O_3
ложение	CH_3OH	Металлы: Zn, Ag, Pt, Ni + Cu Окислы: ZnO, Cr_2O_3, Al_2O_3, CeO_2
нтез	NH_3	Металлы: Fe, Pt, Rh, Os Окислы: $FeO + MnO_2$, MnO
нтез	CH_3OH	Металлы: Zn, Cu, Ni Окислы: ZnO, ZnO + CuO, NiO
нтез	H_2O	Металлы: Pt, Pd, Cu + Au Окислы: Cu_2O
исление	NH_3	Металлы: Pt, Cr, Ni, Os Окислы: V_2O_5, Cr_2O_3+Al
исление	CO	Металлы: Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Pt Окислы: MnO_2, MnO_2 + NiO, CuO, Ce_2O_3, TiO_2
исление	C_2H_2	Металлы: Ag, Pt, Pd Окислы: Ag_2O окислы (Sb, Pb, V, W, Cr, Ni)+SiO_2
дрогенизация	CO	Металлы: Fe, Ni, Cu + Zn Окислы: NiO, CoO, NiO + KOH, $Fe(OH)_3$+$Al(OH)_3$
дрирование	Ароматические углеводороды	Металлы: Ni, Pd, Pt Окислы: NiO+Al_2O_3, Mo_2O_5, CuO
идрирование	C_2H_2	Металлы: Ni, Pt, Pd, Co, Cu Окислы: Cu_2O, CeO_2
егидрирование	Гидронафталин	Металлы: Pt, Pd, Os Окислы: CuO, Cr_2O_3
егидрирование	Парафины	Металлы: Pt, Pd Окислы: NiO, Cr_2O_3, MoO_3, WO_3
егидрирование	Ароматические углеводороды	Металлы: Pt, Pd Окислы: ZnO, CeO_2, Al_2O_3, ThO_2 + CuO

тличием их от адсорбционных ансамблей является то, что они играют оль «структур внедрения».

Наиболее простым является предположение о том, что группа атомов ансамбль), каталитически активная на поверхности металлического кри- талла или адсорбционного катализатора, может проявить активность при внедрении в решетку полупроводника. Это означает, что взаимо- аменяемость металлических и полупроводниковых катализаторов не вляется совокупностью случайных совпадений, а вызвана аналогией ипа активных центров — «металлических ансамблей».

Сказанное требует некоторого пояснения. Атомы на поверхности ме- аллических кристаллов и избыточный металл в полупроводнике, присут- твующий в виде «дефектов» ионной решетки, соответствуют одинаковым металлическим ансамблям» только с валентной точки зрения. Физиче- кая природа этих образований, описывающаяся видом электронной вол- овой функции, несмотря на общность типа, весьма различна. ψ-Функция ля дефектов решетки типа F-центров определяет более медленное паде- ие электронной плотности с расстоянием, чем для случая изолирован- ых атомов (см., например, [4]). В сравнимых условиях электронная лотность для металлического ансамбля в решетке полупроводника ниже, ем для такого же ансамбля на металлическом кристалле. При общем типе троения Me_n и общности свойств, определяющихся стационарностью рас- оложения электронов на дефектах геометрически подобной структуры, нсамбли для металлов и полупроводников являются не вполне идентич- ыми, а только аналогичными, и могут обладать весьма различным уровнем аталитической активности.

Эти представления наиболее просто применить к электронным пс проводникам, содержащим избыток металла. Для дырочных полупрог ников тот же механизм может иметь место в случае их частичного пове ностного восстановления в условиях проведения каталитического і цесса [5].

Устойчивость избыточного металла в ионной решетке

Этот вопрос возникает одним из первых, так как он определяет в можность течения каталитических процессов по указанному выше ме низму. Его можно решать как экспериментально, так и теоретически. опыте установлено, что электронные полупроводники содержат избы металла по сравнению со стехиометрически необходимым количеств Теория этого явления рассмотрена в ряде работ (например, [6]). Неп нота проведенного в них анализа связана с тем, что при определении рав весных количеств избыточного металла не учитывается неидеально решетки металла, находящегося в контакте с полупроводником (в ус виях синтеза катализаторов). В другом месте [7] мы показали, что э фактор является наиболее существенным при определении возможн числа дефектов решетки.

Рассмотрим случай, когда в условиях синтеза полупроводников кристалла последний находился в контакте с металлом. Равновесная кс центрация металла, внедренного в ионную решетку, может быть опі делена из условия:

$$\mu_{Me} = \mu_{п}. \qquad ($$

Здесь $\mu_{п}$ — химический потенциал металла, внедренного в решетку пол проводника, μ_{Me} — та же величина для кристаллического металла. На дем их значения. Если через p обозначить упругость пара над мета лическими кристалликами, то, предполагая что пар — идеальный одн атомный газ, можно записать

$$\mu_{Me} = \varepsilon_0^{\text{газ}} + RT \ln p - RT \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} kT, \qquad ($$

где $\varepsilon_0^{\text{газ}}$ — постоянная, определяющая уровень отсчета энергии. Величин p для металлических кристаллов с произвольным типом решетки и теі лотой сублимации

$$\lambda = \lambda_\infty - f_2 \Delta \lambda_r,$$

где λ_∞ — теплота сублимации крупных, правильно образованных крі сталлов, а f_2 характеризует неравновесность решетки металла (подро нее см. [7]), можно найти из уравнения

$$p = p_\infty \exp\left\{\frac{f_2 \Delta\lambda_r}{RT}\right\} = 10^6 \exp\left\{\frac{f_2\Delta\lambda_r - \gamma\lambda_\infty}{RT}\right\}, \qquad (3$$

так как для величины p_∞ — упругости пара над крупными и правильн образованными кристаллами, выраженной в барах, можно написать

$$p_\infty = 10^6 \exp\left\{-\frac{\lambda_\infty (T_{\text{субл}} - T)}{RTT_{\text{субл}}}\right\} = 10^6 \exp\left\{-\frac{\gamma\lambda_\infty}{RT}\right\}, \quad \gamma = \frac{T_{\text{субл}} - T}{T_{\text{субл}}},$$

где $T_{\text{субл}}$ — гипотетическая температура, при которой упругость пар кристаллического металла достигает 1 *атм*. Отсюда для μ_{Me} получим

$$\mu_{Me} = \varepsilon_0^{\text{газ}} + f_2 \Delta\lambda_r - \gamma\lambda_\infty - RT \ln \left\{\left(\frac{2\pi MRT}{h^2 N^2}\right)^{3/2} \frac{RT}{N \cdot 10^6}\right\}. \qquad (4$$

Здесь M — молекулярный вес металла.

Для металла, распределенного в полупроводнике, энергией поступа тельного движения атомов можно пренебречь, и в сумме по состояниям

учитывать члена $(2\pi mkT/h^2)^{3/2}$, связанного с распределением частиц импульсам. Для случая, когда мольная доля $\alpha_{\text{реш}}$ атомов, внедренных ешетку, мала, получим

$$\mu_{\text{п}} = \varepsilon_0^{\text{пол}} + RT \ln \alpha_{\text{реш}} - RT \ln Q_v, \tag{5}$$

Q_v — колебательная сумма состояний для соответствующих атомов, $\varepsilon_0^{\text{пол}}$ определяется из условия

$$\varepsilon = \varepsilon_0^{\text{газ}} - \varepsilon_0^{\text{пол}},$$

— выигрыш энергии при переходе одного атома металла из газа в полупроводник. Используя (1), (4) и (5), получим

$$\alpha_{\text{реш}} = \frac{10^6 N}{RT}\left\{\frac{N^2h^2}{2\pi MRT}\right\}^{3/2} Q_v \exp\left\{\frac{\varepsilon + f_2\Delta\lambda_2 - \gamma\lambda_\infty}{RT}\right\} =$$
$$= D \exp\left\{\frac{\varepsilon + f_2\Delta\lambda_2 - \gamma\lambda_\infty}{RT}\right\}. \tag{6}$$

есь D — малая дробь (при $T = 500°$ С, $M = 50$ и $Q_v = 1$, $D = 2\cdot10^{-7}$), $\alpha_{\text{реш}}$ может принимать ощутимые на опыте значения лишь при ете неидеальности строения решетки металла, находившегося в равносии с полупроводником в условиях его синтеза. Аналогичное положее имеет место и при образовании дефектов на поверхности металлиских кристаллов [7]. Это наводит на мысль о решающем значении учета идеальности строения решетки при анализе вопросов образования ловно-равновесных концентраций дефектов структуры кристаллов.

Поверхностная активность избыточного металла

Как опытные данные, так и приведенный выше расчет показывают, что щий избыток металла в полупроводнике обычно весьма мал. В связи этим высокой активности полупроводникового катализатора, связанной наличием «металлических ансамблей», можно ожидать только в случае верхностной активности соответствующих типов дефектов решетки лупроводника.

Обычный механизм образования нестехиометрического ионного криалла состоит в захвате электронов некоторыми типами дефектов решет— вакантными анионными узлами (анионные дефекты по Шоттки) и междоузельными катионами (катионные дефекты по Френкелю) последующей миграцией металлоида из кристалла. В связи с этим воос об устойчивости металлических ансамблей в полупроводниках окавается тесно связанным с теорией дефектов по Шоттки и Френкелю.

Из теории дефектов по Шоттки [8] известно, что их равновесная мольая доля $\alpha_{\text{Ш}}$ определяется при малых α выражением

$$\alpha_{\text{Ш}} = B_{\text{Ш}} e^{-W_{\text{Ш}}/kT}, \tag{7}$$

е $W_{\text{Ш}}$ — затрата энергии на образование дефекта, а $B_{\text{Ш}}$ — энтропийный актор (отношение колебательных сумм состояний), не учитываемый приближенных расчетах ($B_{\text{Ш}} \sim 10$). Оценим степень поверхностной ктивности этих дефектов. Математическая сторона вопроса состоит определении величины

$$\rho_{\text{Ш}} = \frac{\alpha_{\text{Ш}}^{(s)}}{\alpha_{\text{Ш}}^{(v)}} = \exp\left\{\frac{W_{\text{Ш}}^{(v)} - W_{\text{Ш}}^{(s)}}{kT}\right\},$$

е индекс (s) означает, что соответствующая величина отнесена к поерхности, а (v) — к объему кристалла. Величина $\rho_{\text{Ш}}$ однозначно связана

с разностью энергий $W_{\text{ш}}^{(v)} - W_{\text{ш}}^{(s)}$, которую можно записать в виде

$$W_{\text{ш}}^{(v)} - W_{\text{ш}}^{(s)} = (m_v - m_s)\,\varphi - U_{\text{пол}}^{(v)} + U_{\text{пол}}^{(s)}.$$

Здесь m_v и m_s — числа ближайших соседей в объеме и на поверхн кристалла, $U_{\text{пол}}^{(v)}$ и $U_{\text{пол}}^{(s)}$ — энергии поляризации решетки при удале иона соответственно из объема и поверхности кристалла, а φ — эффек ная энергия связи между парой соседних частиц при отсутствии поляр ции решетки. Для бинарной решетки ее можно найти из уравнения *

$$\frac{m_v}{2}\,\varphi = \lambda,$$

где λ — отнесенная к паре ионов энергия разделения кристалла на и лированные ионы. Энергия поляризации — это выигрыш энергии при с

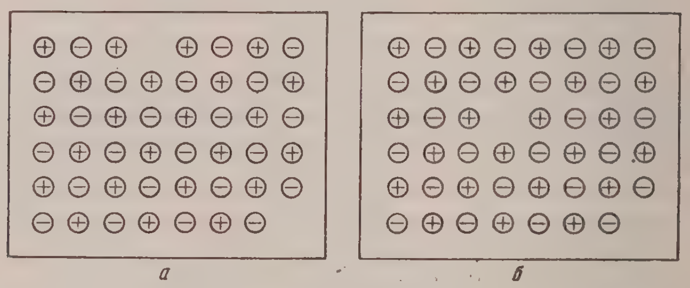


Рис. 1. *а* — поверхностный дефект по Шоттки, *б* — объемный дефект по Шоттки

щении ионов, окружающих данный дефект решетки. Приближенно можно представить в виде

$$U_{\text{пол}}^{(v)} = m_v \varphi_{\text{пол}} \text{ и } U_{\text{пол}}^{(s)} = m_s \varphi_{\text{пол}},$$

откуда

$$W_{\text{ш}}^{(v)} - W_{\text{ш}}^{(s)} = (m_v - m_s)\,\varphi - (m_v - m_s)\,\varphi_{\text{пол}} = \frac{m_v - m_s}{m_v}\,(2\lambda - U_{\text{пол}}^{v}).$$

Согласно оценочным расчетам Иоста [9], $U_{\text{пол}}^{v} \sim \lambda/2$. Во всяком слу можно утверждать, что $U_{\text{пол}}$ не может превышать λ. Отсюда следу что в общем случае

$$W_{\text{ш}}^{(v)} - W_{\text{ш}}^{(s)} = \frac{m_v - m_s}{m_v}\,(2\lambda - U_{\text{пол}}^{(v)}) > 0,$$

так как число ближайших соседей для объема кристалла всегда больш чем для поверхности (рис. 1). Для простой кубической решетки $m_v =$ и $m_s = 5$. Если в порядке оценки для $U_{\text{пол}}^{v}$ принять значение, указа ное Иостом, то для $\rho_{\text{ш}}$ получим

$$\rho_{\text{ш}} = e^{\lambda/4},$$

* Обычно для ионных кристаллов пишут $\lambda = A\varphi$, где A — постоянная Маделу а, а φ — „энергия связи“ между парой соседних ионов. Приведенное выше уравне лужит определением „эффективной энергии связи“ φ, которая является результирую всех взаимодействий по любому из направлений.

…) отвечает сильной поверхностной активности дефектов по Шоттки, …к как λ обычно имеет порядок величины 50—100 *ккал/моль*. В общем …учае

$$\rho_{\text{Ш}} = \exp\left\{\frac{m_v - m_s}{m_v}(2\lambda - U^{(v)}_{\text{пол}})\right\} \gg 1. \quad (9)$$

В ряде случаев может оказаться, что α_s не является достаточно ма…й величиной даже при весьма малых α_v. Здесь при определении $\rho_{\text{Ш}}$ …числения необходимо производить не по уравнению (9), а по полной …рмуле

$$\rho_{\text{Ш}} = \frac{\alpha_s/(1-\alpha_s)}{\alpha_v} = \exp\left\{\frac{m_v - m_s}{m_v}(2\lambda - U^{(v)}_{\text{пол}})\right\}, \quad (10)$$

…к как термодинамическая активность пропорциональна α лишь при …лых α, а в более общем случае передается выражением $\alpha/(1-\alpha)$.

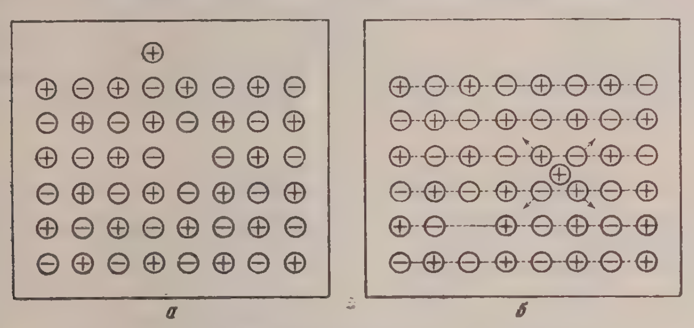


Рис. 2. *а* — поверхностный дефект по Френкелю; *б* — объемный дефект по Френкелю

Обратимся к дефектам по Френкелю [10]. В этом случае

$$\alpha_{\Phi} = B_{\Phi} \exp\left\{-\frac{W_{\Phi}}{2kT}\right\}.$$

…авновесное количество дефектов определяется W_{Φ} — затратой энергии …а образование междоузельного иона (рис. 2). Она включает в себя энер…ию раздвижения решетки при внедрении иона в междоузлие. Величину …$_{\Phi}$ определим аналогично предыдущему

$$\rho_{\Phi} = \frac{\alpha^{(s)}_{\Phi}}{\alpha^{(v)}_{\Phi}} = \exp\left\{\frac{W^{(v)}_{\Phi} - W^{(s)}_{\Phi}}{2kT}\right\} = \exp\left\{\frac{\Delta W_{\Phi}}{2kT}\right\}.$$

…ценка величины ΔW_{Φ} более затруднительна, чем вычисление $\Delta W_{\text{Ш}}$. …днако следует ожидать, что и в этом случае

$$\rho_{\Phi} \gg 1,$$

…ак как при образовании поверхностного дефекта по Френкелю от…адает необходимость в затрате энергии на деформацию решетки (рис. 2, *б*) … происходит выигрыш электростатической энергии взаимодействия пары …азноименных зарядов.

Проведенный анализ показывает, что дефекты по Шоттки и Френ…елю являются поверхностно-активными. Это обусловливает поверхно…тную активность избыточного металла в решетке полупроводника. Если …рез ε обозначить энергию, выделяющуюся при захвате электрона соот…тствующим дефектом, т. е. — в терминах зонной теории — глубину до…орного уровня, то для закона распределения избыточного количества

металла между объемом и поверхностью полупроводника при одном ме-ханизме получим

$$\frac{\alpha_{\text{Ш}}^{(s)}}{\alpha_{\text{Ш}}^{(v)}} = \rho_{\text{Ш}} \exp\left\{\frac{\varepsilon_{\text{Ш}}^{(s)} - \varepsilon_{\text{Ш}}^{(v)}}{kT}\right\}, \quad ($$

при захвате электронов дефектами по Френкелю

$$\frac{\alpha_{\text{Ш}}^{(s)}}{\alpha_{\text{Ш}}^{(s)}} = \rho_{\Phi} \exp\left\{\frac{\varepsilon_{\Phi}^{(s)} - \varepsilon_{\Phi}^{(v)}}{kT}\right\}. \quad ($$

Так как по порядку величины $\Delta\varepsilon$ меньше, чем ΔW, а в оптимальных сл чаях ρ может принимать значение 10^3—10^2, поверхностная концентрац атомной фазы может достичь относительно высоких значений, даже п весьма малом избытке металла в решетке полупроводника. Следует так учесть, что степень поверхностной активности дефектов по Шоттки и Фр келю может меняться в широких пределах. Она не зависит от преим щественного образования тех или иных дефектов в объеме кристалл В связи с этим оказывается возможным случай, когда на поверхности, н пример, будут преобладать дефекты по Шоттки, а в объеме — дефек по Френкелю.

Формирование n-атомных ансамблей на поверхности полупроводник

В настоящее время утвердилась и получила многочисленные подтве ждения идея о сложности структуры активных центров катализа. I характеру реакций, протекающих на полупроводниках, последние сущ ственно отличаются от металлических катализаторов. В связи с этим ра смотрим вопрос о возможности образования на поверхности полупрово, никовых кристаллов n-атомных «металлических» ансамблей.

До сих пор мы рассматривали вопрос об устойчивости атомов метал в объеме и на поверхности ионного кристалла. Эти атомы аналогичн свободным атомам металла, но с теми количественными различиями сво ств, которые определяются большей «размазанностью» их электронно облака и будут проявлять способность к ассоциации. Выигрыш энерги при образовании ансамбля составляет

$$\Delta U_{\text{п}} = \delta m \varphi_{\text{Me}} - \Delta U_{\text{деф}},$$

где m — число связей между атомами в ансамбле, φ_{Me} — энергия связ между парой свободных атомов металла, а δ — множитель, меньший еди ницы, численное значение которого определяется видом волновой функ ции атома, внедренного в решетку полупроводника. Величина — $\Delta U_{\text{деф}}$ может быть названа энергией отталкивания однотипных дефектов ионного кристалла, так как при сближении металлических атомов в решет ке, т. е. электронов, устойчиво захваченных дефектами по Шоттки происходит затрата энергии на преодоление отталкивания одно-именных дефектов, каждый из которых эквивалентен некоторому некомпенсированному заряду. В связи с этим величина $\Delta U_{\text{п}}$ может быть значительно меньше энергии соединения свободных n атомов. Обра-зование «крупных» ансамблей, где n выше координационного числа для соответствующих ионов на поверхности решетки полупроводника, тре-бует дополнительной и весьма значительной затраты энергии. Это поз-воляет анализировать вопросы образования ансамблей, состоящих из небольшого числа атомов, независимо от того, что истинному устойчи-вому равновесию соответствует почти полное удаление избыточного ме-талла из ионной решетки. (Напомним, что выше рассматривалось равно-весие полупроводника с металлом, обладающим решеткой с нарушенной

руктурой. При $f_2 \Delta\lambda_r = 0$ равновесная концентрация внедренного металла пренебрежимо мала.)

Рассматривая ассоциацию дефектов как химический процесс

$$n\,\mathrm{Me} \rightleftarrows \mathrm{Me}_n, \tag{13}$$

лучим при малых α

$$\alpha_{\mathrm{Me}\cdot n} = \alpha_1^n k_s \exp\left\{\frac{\delta m\varphi_{\mathrm{Me}} - \Delta U_{\text{деф}}}{kT}\right\}, \tag{14}$$

е k_s — отношение колебательных сумм состояний n-атомного ансамбля n-атомов металла, откуда, используя (6), (9), (11) и (12), найдем

$$\alpha_{\mathrm{Me}\cdot n} = \rho_{\text{Ш}}^n D^n \exp\left\{\frac{n(\varepsilon + f_2\Delta\lambda_r + \gamma\lambda_\infty)}{RT}\right\} k_s \exp\left\{\frac{\Delta U_n^{(\text{Ш})} N}{RT}\right\}, \tag{15}$$

$$\alpha_{\mathrm{Me}\cdot n} = \rho_{\Phi}^n D^n \exp\left\{\frac{n(\varepsilon + f_2\Delta\lambda_r - \gamma\lambda_\infty)}{RT}\right\} k_s \exp\left\{\frac{\Delta U_n^{(\Phi)} N}{RT}\right\}. \tag{16}$$

Уравнения (15) и (16) определяют равновесные концентрации ансамблей при различных механизмах их образования на поверхности полупроводниковых катализаторов.

Обсуждение результатов

В ряде работ Н. И. Кобозева и его сотрудников (см. обзор [5]) показано, что небольшие группы атомов (ансамбли) на поверхности различных адсорбентов играют роль активных центров катализа. В работе автора [6] та же точка зрения проведена в отношении металлических кристаллов. Нет особых причин считать, что такая же группировка атомов не может играть роль активного центра при ее внедрении в решетку полупроводника. В связи с этим вопрос о природе активных центров кристаллических катализаторов оказывается тесно связанным с задачей об оценке числа различного типа дефектов кристаллов. Используемые на опыте катализаторы не являются равновесными системами. Поэтому все расчеты, аналогичные приведенным выше, могут дать лишь нижнюю границу возможного числа дефектов реальных кристаллов. Их роль сводится к тому, чтобы в общем плане рассмотреть вопрос о физической правдоподобности различных гипотез о природе активных центров.

Анализируя результаты приведенных выше расчетов, легко заметить, что как для металлических (см. [6]), так и для полупроводниковых кристаллов число ансамблей может достичь каталитически ощутимых значений ($\alpha \sim 10^{-3}$ —10^{-4}) лишь для достаточно нарушенных решеток кристаллов. Этот способ рассмотрения имеет то преимущество, что он позволяет найти нижнюю границу числа дефектов, оперируя только с доступными экспериментальному определению свойствами кристаллов. Например, известно, что избыточные полупроводники могут содержать в объеме миллионные доли сверхстехиометрического металла. В этом случае можно ожидать, что на поверхности таких кристаллов образуются ансамбли в количестве, достаточном для проведения каталитических процессов, так как среднее ожидаемое значение $\rho \sim 10^3$. Точно так же, если определить теплоты сублимации металлических кристаллов той же структуры, что и реальные катализаторы, то с уверенностью можно найти нижнюю границу возможного числа ансамблей на их поверхности.

Рассмотрение ансамблей полупроводниковых катализаторов как совокупность дефектов решетки предполагает следующие свойства активных центров.

Активные центры в полупроводниковых катализаторах возникают при изменении стехиометрических соотношений в кристалле.

Образование многоатомных активных центров является неизбежн следствием наличия избыточных количеств металла в полупроводни

В литературе обсуждается и другая, высказанная Ф. Ф. Вольн штейном [11], точка зрения, согласно которой центром катал является любой катион регулярной решетки, на который попадает элект при своем движении в зоне проводимости. Активный центр образуе без изменения стехиометрических соотношений в кристалле. Обра вание многоатомных центров здесь маловероятно из-за отталкива электронов в зоне проводимости.

Эти взгляды в значительной мере являются независимыми. Про кание процесса по одному механизму не исключает другого. Разли возникают лишь при интерпретации свойств многоатомных центров тализа.

В заключение выражаю свою признательность проф. Н. И. Кобоз за интерес к работе.

Выводы

В работе рассмотрен вопрос об образовании «металлических» анса блей на поверхности полупроводниковых катализаторов (с электронн типом проводимости). Разработан математический аппарат для расче минимальных концентраций активных центров различного типа на г верхности кристаллов. При этом найдено, что на поверхности полупр водниковых катализаторов за счет высокой поверхностной активнос избыточного металла должны присутствовать ансамбли в количеств достаточном для проведения каталитических процессов.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
30.VIII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, **13**, 1, 1939.
2. С. Беркман, Д. Морелл, Г. Эглофф, Катализ в неорганической и о ганической химии, Гостоптехиздат, 1949.
3. С. З. Рогинский, Сб. «Проблемы кинетики и катализа», Изд-во АН СССІ т. VIII, стр. 110, 1955.
4. Н. Мотт и Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, ИИЛ 1950.
5. Н. И. Кобозев, Успехи химии, **25**, 545, 1956.
6. J. S. Anderson, Proc. Roy. Soc., **A185**, 69, 1946.
7. О. М. Полторак, Журн. физ. химии, **29**, 1650, 1955.
8. C. Wagner, W. Shottky, Zs. phys. Chem., **B11**, 163, 1930.
9. W. Jost, Journ. Chem. Phys., **1**, 466, 1933.
10. Я. Френкель, Zs. f. Phys., **35**, 652, 1926
11. Ф. Ф. Волькенштейн, Сб. «Проблемы кинетики и катализа», АН СССР т. VIII, стр. 79, 1955.

THE ACTIVITY OF HETEROGENEOUS CATALYSTS. II

O. M. Poltorak (Moscow)

Summary

The report considers the problem of the formation on the surface of semiconducto crystals of groups of metallic atoms (ensembles) capable of playing a part as active catalytic centers. For semi-conductors with electronic type of conductivity a method has been derived for calculating the number of ensembles of various types forming on the crystal surface. It follows from the calculation that the quantity of ensembles attains a value of $\sim 10^{-3}$, sufficient for the conducting of catalytic reactions.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ФОТОПРОВОДИМОСТЬ ПИНАЦИАНОЛА И ОРТОХРОМА Т

А. Т. Вартанян и И. А. Карпович

В предыдущих работах одного из авторов было установлено, что пи-
цианол, пинавердол [1], эозин, эритрозин и другие фотографические
:сибилизаторы [2], а также десенсибилизаторы, например феносаф-
иин [1, 3], в твердом состоянии обладают фотопроводимостью. Одно-
эменно было показано, что красители по своим электрическим и фото-
эктрическим свойствам следует рассматривать как органические полу-
оводники. Е. К. Пуцейко [4] исследовала методом конденсатора фото-
эктрическую чувствительность порошков ряда фотографических сен-
билизаторов.

Полупроводниковые свойства типичных оптических сенсибилизаторов циани-
зого ряда — пинацианола, ортохрома Т и др.— еще мало изучены, несмотря па то,
) эти красители уже были объектами исследования в ряде работ последнего времени
—9]. Кроме того, некоторые результаты, полученные в этих работах, вызывают
зражения. Для пинацианола Ноддак и Мейер [5, 8] находят методом «фотоэлектри-
:ких прямых» длинноволновую границу внутреннего фотоэффекта около 0,77 μ.
нако для ортохрома Т, полоса поглощения которого расположена в более коротко-
лновой области, авторы устанавливают граничную длину волны 1,15 μ. Несоответ-
вие длинноволновых границ внутреннего фотоэффекта спектрам поглощения
іеется и для некоторых других красителей, исследованных ими. Нелсон [9], иссле-
вавший фотопроводимость слоев ряда цианиновых красителей, получил для фото-
вствительности пинацианола спектральную кривую, имеющую сходство с кривой
глощения разбавленного раствора пинацианола, но сдвинутую в сторону длинных
лн примерно на 40 mμ. Между тем для других красителей было установлено соответ-
вие спектральных кривых фоточувствительности кривым поглощения красителей
твердом состоянии, а не в растворе [2, 10].

В настоящей статье приведены результаты проведенного нами иссле-
звания электропроводности и фотопроводимости твердых слоев пина-
ианола и ортохрома Т в условиях вакуума, а также в присутствии кис-
эрода и паров воды. Полученные результаты позволяют дать объяснение
тем противоречиям, о которых говорилось выше.

Экспериментальная часть

Исследование производилось на установке, описанной ранее [1]. Слои пинациа-
эла и ортохрома Т, толщиной от 0,1 («тонкие слои») до нескольких микрон («толстые
юи»), наносились осаждением красителя из спиртового раствора на поверхность квар-
эвого пальца, имевшую платиновые электроды, разделенные зазором в 1 *мм*. Кварце-
ый палец вставлялся в стеклянную рубашку, соединенную с вакуумной системой,
озволявшей получать вакуум 10^{-4} — 10^{-5} *мм*. При помощи налитых в палец воды
ли спирта можно было поддерживать температуру слоя красителя постоянной или
едленно изменять ее в пределах $\pm$ 100°С.

Источником света служила вольфрамовая лампа накаливания мощностью 100 W.
ля получения монохроматического света использовался зеркальный монохроматор
СП-17А со стеклянной оптикой. Распределение энергии по длинам волн определя-
юсь термостолбиком. Для изменения интенсивности света служили зачерненные ме-
аллические сетки или нейтральные стеклянные фильтры. Слои освещались как со
тороны вакуума, так и со стороны кварца. В последнем случае свет проходил через
идкость, налитую в палец.

Токи порядка 10^{-13} А измерялись при помощи усилителя постоянного тока,
мевшего входное сопротивление 10^{10}—$10^{11}\Omega$.

Кислород был получен разложением марганцевокислого калия и сушился пятиокисью фосфора. Упругость паров воды задавалась температурой воды в жи фазе. Вода была предварительно освобождена от растворенных газов.

Слои сразу после получения, как правило, подвергались тщательному обезга ванию в условиях вакуума при комнатной температуре в течение 5 час. и затем 100° в течение получаса. Обработанные таким образом слои не обнаруживают с ственного различия в фотоэлектрическом поведении независимо от условий их пр товления (абсолютный спирт, влажный спирт, скорость осаждения и т. п.).

Полученные результаты и их обсуждение

Темновая проводимость в вакууме. При комнатной тем ратуре темновая проводимость слоев пинацианола и ортохрома Т бы меньше $10^{-15}\Omega^{-1}$. С повышением температуры проводимость растет закону

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{2kT}\right)$$

(рис. 1, прямые *1* и *4*). Средние значения термической энергии акти ции ε равны 1,8±0,1 и 2,05±0,1eV для пинацианола и ортохрома соответственно.

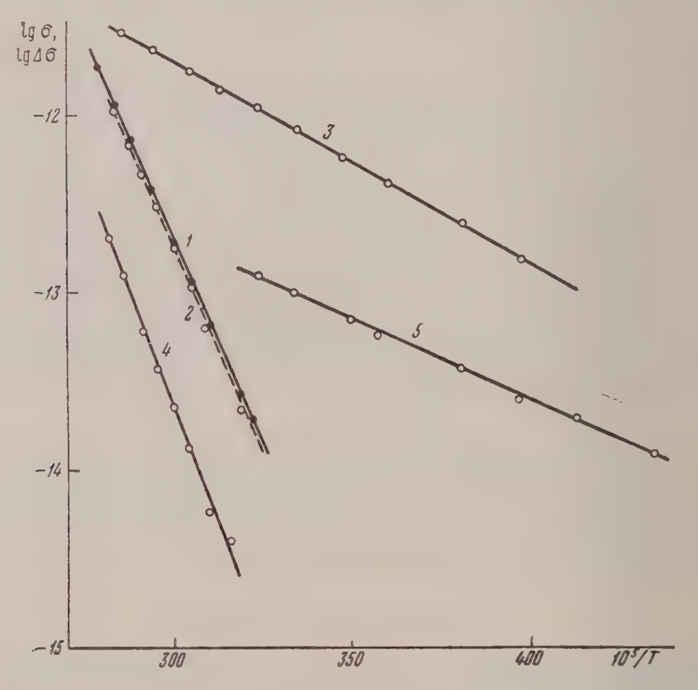


Рис. 1. Температурная зависимость темновой проводимости и фотопроводимости. Пинацианол: *1* — темновая проводимость в вакууме; *2* — то же в кислороде (p_{O_2}=70 *мм*); *3* — фотопроводимость в вакууме. Ортохром Т: *4* — темновая проводимость в вакууме; *5* — фотопроводимость в вакууме

Удельные проводимости при комнатной температуре, полученн экстраполяцией, имеют значения порядка $10^{-12}\Omega^{-1}cм^{-1}$ для пинациано и $10^{-13}\Omega^{-1}cм^{-1}$ для ортохрома Т. Приведенные результаты показываю что тщательно обезгаженные слои этих красителей обладают хороши изолирующими свойствами.

Фотопроводимость в вакууме. Освещение изолиру щих слоев пинацианола и ортохрома Т видимым светом вызывает знач

ное увеличение проводимости. Даже при довольно слабом монохро-ческом освещении, которое применялось в наших опытах, отноше- $\Delta\sigma/\sigma$, где σ —темновая проводимость, а $\Delta\sigma$ — фотопроводимость, о не меньше 1000 при комнатной температуре.

ремя установления стационарной фотопроводимости зависит от тол-ы и температуры слоя, а также от степени его обезгаживания. Уве-ние толщины или повышение температуры слоя способствует увели-ию инерционности фотопроводимости. По мере обезгаживания слоя оционность фотопроводимости уменьшается. Для слоев, подвергну- вышеупомянутой обработке, стационарная фотопроводимость уста-ливается за несколько секунд и почти также быстро спадает после пре-щения освещения. Описываемые ниже результаты относятся к таким нно слоям, за исключением случаев, о которых будет сказано особо.

Стационарная фотопроводимость не зависит от напряженности поля оть до 4000 V/*см* и с уменьшением интенсивности освещения L изме-тся согласно соотношению $\Delta\sigma = aL^n$, где $n \approx 1$. Для слабо обезга-нных слоев n значительно меньше единицы и может приближаться ,5. Стационарная фотопроводимость таких слоев устанавливается за мя порядка нескольких минут. При очень сильном освещении это мя может стать еще больше [1].

Температурная зависимость фотопроводимости также подчиняется понециальному закону

$$\Delta\sigma = \sigma_1 \exp\left(-\frac{\varepsilon_\Phi}{2kT}\right).$$

Однако из рис. 1 видно, что наклон прямых *3* и *5* значительно меньше клона прямых *1* и *4*. Для пинацианола и ортохрома Т были получены ачения $\varepsilon_\Phi = 0{,}4 \pm 0{,}05$ и $0{,}35 \pm 0{,}05$ eV соответственно. Заметим, что при пературах ниже —40° наблюдается отклонение от экспоненциальной висимости, причина которого детально не исследовалась.

Спектральное распределение фотопроводи-ости. Форма спектральной кривой фотопроводимости, рассчи-нной на единицу интенсивности падающего излучения, зависит от тол-ны слоя красителя [2, 10], а также от значения n в выражении $\Delta\sigma = aL^n$ [11].

На примере трипафлавина, для которого $n = 1$, было показано, что я получения корреляции между спектральными кривыми фотопрово-мости и поглощения необходимо, чтобы даже наиболее сильно погло-емый свет проходил слой без значительного ослабления, т. е. слои лжны быть достаточно тонкими [10]. Для толстых слоев установлено дение выхода фотопроводимости в области максимального поглоще-я. Аналогичный результат был получен нами и для фталоцианинов [11]. роме того, было показано, что даже для тонких слоев указанная выше рреляция не наблюдается, если $n \neq 1$, так как в этом случае $\Delta\sigma/L$ висит от интенсивности падающего излучения. Однако если за меру точувствительности принять выражение $\frac{\Delta\sigma^{1/n}}{L}$, не зависящее от L и при $\neq 1$, то соответствие между спектральными кривыми фотопроводимо- и поглощения восстанавливается.

Для тонких слоев ортохрома Т и пинацианола это соответствие пока-вают кривые *1* и *2* на рис. 2 и 3. Кривая *3* на рис. 3 показывает фото-вствительность толстого слоя пинацианола. Для исключения возможного льтрующего действия поверхностного слоя, удаленного от электро-в, освещение слоя проводилось со стороны кварца. Из кривой видно, что точувствительность в области сильного поглощния меньше, чем на аях полосы поглощения. Этот эффект, хорошо известный для неоргани-ских фотопроводников, обычно объясняют тем, что сильно поглоща-

емый свет создает в тонком слое высокую концентрацию носителей т вследствие чего увеличивается веорятность их рекомбинации [12]. тонких слоев эффект выступает слабее, и поэтому оказывается возмо получить спектральные кривые поглощения, находящиеся в соот ствии с кривыми поглощения.

Кривая *4* (рис. 3) показывает ход $\Delta\sigma/\alpha$ для слоя, толщина кото была промежуточной между рассмотренными выше тонкими и толст слоями. В отличие от кривой *2* на кривой *4* отчетливо выступает то максимум около 640 mμ. Эта кривая подобна кривой, полученной Н соном для «быстрой» составляющей фотопроводимости пинацианола Он связывает ее с мономерным состоянием красителя в твердом слое, как она имеет сходство с кривой поглощения разбавленного раствора пинацианола в неполярном растворителе. Однако из приведенных выше результатов следует, что полученная им кривая отнюдь не воспроизводит

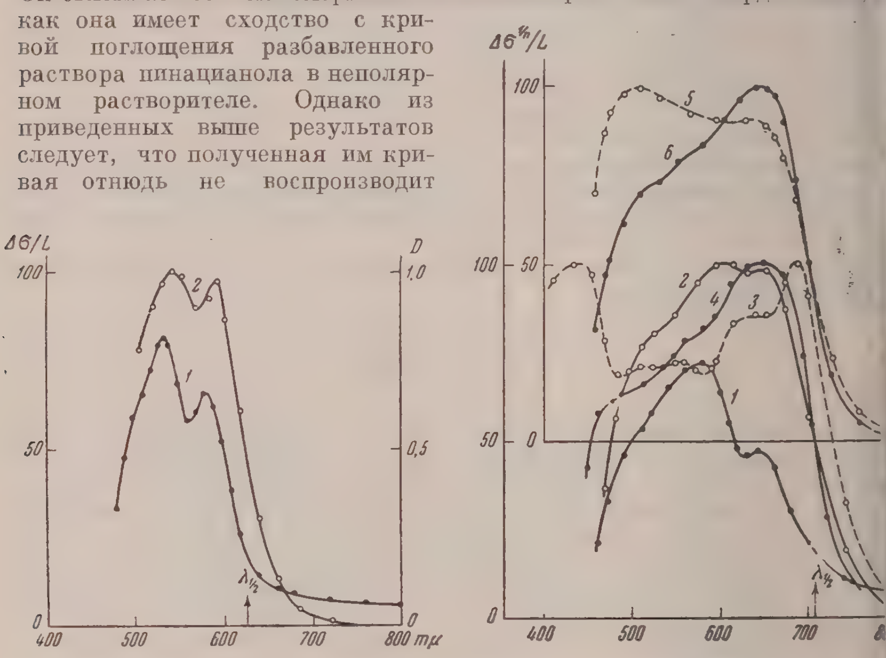


Рис. 2. Ортохром Т: *1* — спектральная кривая поглощения твердого слоя; *2* — Δ для тонкого слоя, $n \approx 1$. Единицы измерения произвольные

Рис. 3. Пинацианол: *1* — спектральная кривая поглощения твердого слоя; *2* — Δ для тонкого слоя, $n \approx 1$; *3* — то же для толстого слоя, $n \approx 1$; *4* — то же для слоя ср ней толщины, $n \approx 1$; *5* — то же для слоя средней толщины, $n = 0,75$; *6* — $\Delta\sigma^{1/0,75}/L$ слоя *5*; единицы измерения произвольные

кривой поглощения раствора, а является результатом влияния толщи слоя. На тонких слоях наблюдаются максимумы фоточувствительност соответствующие максимумам поглощения твердого слоя.

Для «медленной» составляющей фотопроводимости пинацианола, з висящей от интенсивности освещения согласно соотношению $\Delta\sigma = aL^{1/2}$, Нелсон получил спектральную кривую фотопроводимости, напом нающую кривую поглощения концентрированного водного раство пинацианола, в котором краситель находится в полимерной форме. Не сон связывает эту спектральную кривую фоточувствительности дл «медленной» составляющей с полимерным состоянием красителя в сло Этот вывод экспериментально не обоснован, так как при построении спе тральной кривой фоточувствительности для «медленной» составляющ фотопроводимости Нелсоном не учитывалась ее «нелинейность» с инте сивностью освещения. Действительно, если приготовить средней толщ ны слой, для которого $n \geqslant 0,5$, но значительно меньше единицы, то спе

...ьная кривая фоточувствительности, рассчитанная без учета «нели-...юсти» (рис. 3, кривая 5, для $n = 0{,}75$), близка к полученной Нел-...м кривой, приписываемой полимерному состоянию красителя в слое. ...ако если кривую фоточувствительности рассчитать по формуле $\Delta\sigma^{1/0,75}/L$, ...олучается кривая 6, которая как по форме, так и по положению ...симума совпадает с кривой 4, полученной для слоя с $n \approx 1$. Следо-...льно, различие между спектральными кривыми «быстрой» и «медлен-...» составляющими фотопроводимости обусловлено не различными ...стояниями красителя в слое, а различной зависимостью этих составляю-... от интенсивности освещения (различные значения n).

...Этот вывод не следует рассматривать как возражение против наличия ...ердых слоях пинацианола полимеров или других агрегированных форм ...сителя. В зависимости от условий спектры поглощения слоев могут ...чительно различаться между собой. Однако спектральная кривая фото-...водимости должна находиться в соответствии со спектром погло-...ния данного твердого слоя.

Оптическая и термическая энергии актива...ии. Спектральные кривые фоточувствительности тонких слоев позво-...от определить величину оптической энергии активации. Согласно ...ссу [13] длина волны, для которой фоточувствительность падает на-...овину от ее величины в максимуме, непосредственно предшествующем ...поненциальному падению фоточувствительности со стороны длинных ...н $\lambda_{1/2}$, может рассматриваться как «длинноволновая граница» фото-...роводимости и служить для определения оптической энергии активации ...$_{1/2}$. Экспоненциальный ход фоточувствительности пинацианола и орто-...ома Т в длинноволновой области показан на рис. 4. Определенные по ...ктральным кривым «границы» фотопроводимости ортохрома Т и пина-...нола равны 626 и 707 mμ соответственно. Энергии активации равны ...8 eV для ортохрома Т и 1,75 eV для пинацианола. Для толстых слоев ...ход $\lambda_{1/2}$ не может дать правильных значений энергии активации, так ... в этом случае $\lambda_{1/2}$ определяется не из истинного, а из кажущегося ...ксимума фоточувствительности. Как показывает кривая 3 (рис. 3), ...я толстого слоя пинацианола $\lambda_{1/2}$ находится около 730 mμ, что соответ-...вует $\mathcal{E}_{\lambda 1/2} \approx 1{,}69$ eV вместо 1,75 eV.

Для определения оптической энергии активации мы воспользовались ...кже методом «фотоэлектрических прямых», предложенным Ланге [14]. ...гласно последнему, относительное распределение по энергиям элек-...онов, фотоэлектрически освобожденных в полупроводнике при осве-...нии суммарным излучением черного тела, такое же, как и распреде-...ние по энергиям электронов, освобожденных термически при темпе-...туре, соответствующей температуре черного тела. Следовательно, к ...тотоку применима формула Ричардсона

$$i_\Phi = AT^2 \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_\Phi}{kT}\right),$$

...которой следует линейная зависимость между $\lg(i_\Phi/T^2)$ и $1/T$. Из на-...она полученной прямой может быть определена оптическая энергия ...тивации $\mathcal{E}_\Phi$.

В наших опытах источником излучения служила «температурная» ...мпа накаливания с вольфрамовой лентой. Лампа была отградуирована ... току накала в диапазоне температур от 1000 до 2000° С.

Для исследованных красителей были получены вполне удовлетвори-...льные «фотоэлектрические прямые». Однако, как показал опыт, наклон ...отоэлектрических прямых», даже для слоев одного и того же краси-...ля, но с различными значениями n, оказывается разным. Поэтому ... случае «нелинейной» фотопроводимости ($n < 1$) определение оптиче-...ой энергии активации по «фотоэлектрической прямой» $\lg \frac{i_\Phi}{T^2} =$

$=\lg A - \frac{\mathcal{E}_\text{ф} \lg e}{k} \frac{1}{T}$ теряет смысл. Если вместо $\lg \frac{i_\text{ф}}{T^2}$ откладывать по оси орди

$\lg \frac{i_\text{ф}^{1/n}}{T^2}$, учитывая тем самым «нелинейность» фотопроводимости [11],

по-прежнему получаются прямые, наклон которых не зависит от зна ния n и совпадает с наклоном прямых для слоев с $n = 1$.

Определенные таким способом оптические энергии активации для нацианола и ортохрома Т равны 1,77 и 2,02 eV соответственно. Они ходятся в хорошем согласии со значениями, полученными методом

Наряду с исследованными ранее фталоцианинами, а также пина нолом и ортохромом Т, мы исследовали также красители других клас

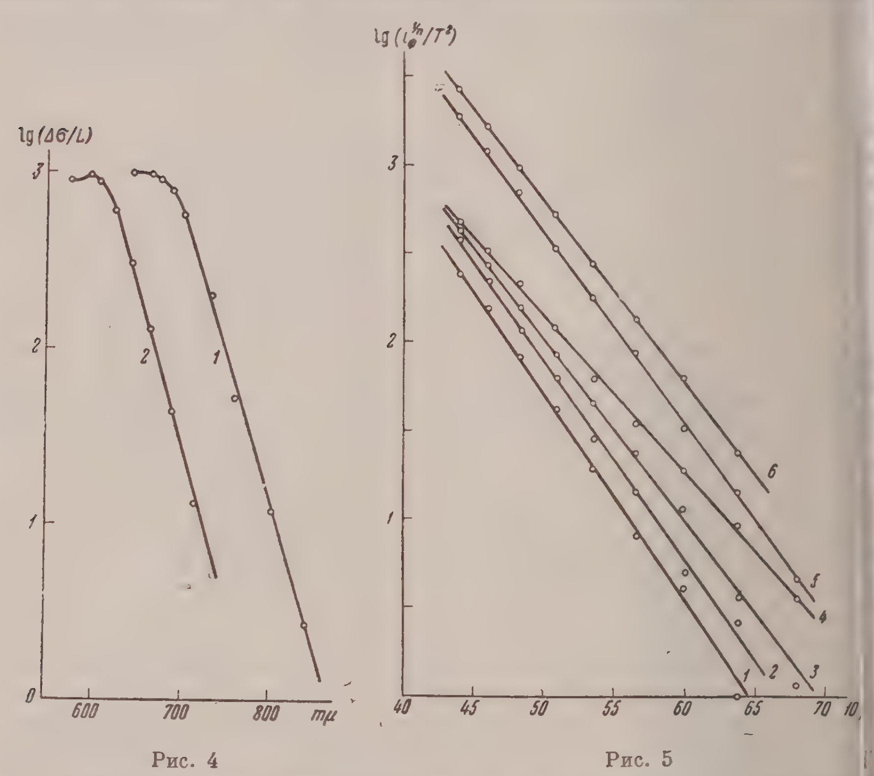


Рис. 4 Рис. 5

Рис. 4. Экспоненциальное падение фоточувствительности в длинноволновой облас
1 — пинацианол; 2 — ортохром Т; единицы измерения произвольные

Рис. 5. «Фотоэлектрические прямые»: 1 — трипафлавин, n=1,0; 2 — акридинов оранжевый, n = 0,84; 3 — ортохром Т, n = 0,76; 4—пинацианол, n= 0,84; 5 — эр розин, n = 0,66; 6 — феносафранин, n=0,67; единицы измерения произвольны

На рис. 5 показана для шести красителей зависимость $\lg \frac{\mathcal{E}_\text{ф}^{1/n}}{T^2}$ от $\frac{1}{T}$. Зн чения $\mathcal{E}_\text{ф}$, вычисленные по наклонам этих прямых, являются постоянным характерными для каждого красителя. Оптические энергии активаци полученные двумя независимыми методами, приведены в третьем и че вертом столбцах таблицы.

Они находятся между собой в удовлетворительном согласии. Небол шие расхождения находятся в пределах ошибок измерений.

В пятом столбце приведены значения $\mathcal{E}_\text{ф}$, полученные Мейером [8 За исключением пинацианола, результаты Мейера значительно отличают от наших. Для эритрозина расхождение более чем в два раза. Это, и

Краситель	Оптическая энергия активации, eV			Термическая энергия активации, eV
	$\mathcal{E}_{\lambda_{1/2}}$	$\mathcal{E}_ф$		
		авторы	Мейер [8]	
Трипафлавин	2,36 [15]	2,35	—	2,28]15]
Акридиновый оранжевый	—	2,26	—	—
Ортохром Т	1,98	2,02	1,12	2,05
Пинацианол	1,75	1,77	1,64	1,8
Эритрозин	2,12 [15]	2,14	0,97	2,15 [15]
Феносафранин	2,06 [15]	2,07	—	—
Фталоцианин без металла	1,65 [16]	1,61	—	1,7 [11]
Фталоцианин меди	1,64 [17]	1,63	1,3	1,7—1,8 [11]

ятно, обусловлено тем, что Мейером не учитывалась «нелинейность» ототока. Насколько большую поправку вносит такой учет, видно из едующего примера. Для слоя эритрозина ($n = 0{,}66$) определение $\mathcal{E}_ф$ из висимости $\lg(i_ф / T^2) = f(1/T)$ дает величину 1,34 eV, приближающуюся результату Мейера; между тем определение $\mathcal{E}_ф$ из зависимости $(i_ф^{1/n} / T^2) = f(1/T)$ дает $\mathcal{E}_ф = 2{,}14$ eV в согласии с $\mathcal{E}_{\lambda_{1/2}} = 2{,}12$ eV *.

Полученные нами оптические энергии активации для пинацианола ортохрома Т соответствуют началу крутого подъема кривой поглощения этих красителей в твердом состоянии (рис. 2 и 3). Это факт может быть спользован для грубой оценки оптической энергии активации по кривым оглощения.

В шестом столбце приведены термические энергии активации красиелей, полученные из температурной зависимости электропроводности. Они находятся в достаточно хорошем согласии с оптическими энергиями. Поэтому можно предполагать, что слои исследованных красителей обладают собственной электронной проводимостью.

Точность определения термической энергии активации не может быть высокой вследствие небольшого интервала температур, в котором производилось исследование температурной зависимости электропроводности, а также поликристаллической структуры слоев. Обычно среднее значение термической энергии активации оказывается несколько выше значения оптической энергии активации. Этот противоречащий теории факт следует приписать влиянию переходных сопротивлений на границах микрокристалликов.

Влияние кислорода и паров воды. Сухой кислород не оказывает влияния на темновую проводимость пинацианола (рис. 1, прямые *1* и *2*). Длительное пребывание слоев пинацианола и ортохрома Т в атмосфере кислорода (в темноте) не оказывает влияния и на фотоэлектрическую чувствительность, если последнюю измерять в вакууме до впуска кислорода и после его откачки.

В начальный момент освещения пинацианола в присутствии кислорода фототок имеет почти такую же величину, как и в условиях вакуума (рис. 6, кривые *1* и *2*), однако дальнейшее освещение сопровождается непрерывным уменьшением фототока, имеющим необратимый характер (кривые *4* и *5*). Аналогичное явление в присутствии кислорода наблюдалось и на других катионных красителях [1, 2, 19]. Так как падение фоточувствительности наблюдается только при длительном освещении

* Заметим, что «нелинейность» фототока, влияющая на форму спектральной кривой фоточувствительности, почти не сказывается на значении $\lambda_{1/2}$ и, следовательно, $\mathcal{E}_{\lambda_{1/2}}$.

слоя в кислороде и имеет необратимый характер, то, очевидно, что обусловлено фотохимическим взаимодействием красителя с кислород Для выяснения причины падения — появление новых центров захв электронов (продукты реакции), дезактивация возбужденных моле и красителя или какие-либо другие причины, связанные с фотохи ческой реакцией,— необходимы дополнительные опыты.

В присутствии паров воды наблюдаются значительные темновые то обусловленные появлением электрической проводимости. С повышени упругости паров сила тока быстро возрастает (рис. 7, кривые *1* и Подобное явление типично для солеобразных красителей [8] и не набл дается у несолеобразных*.

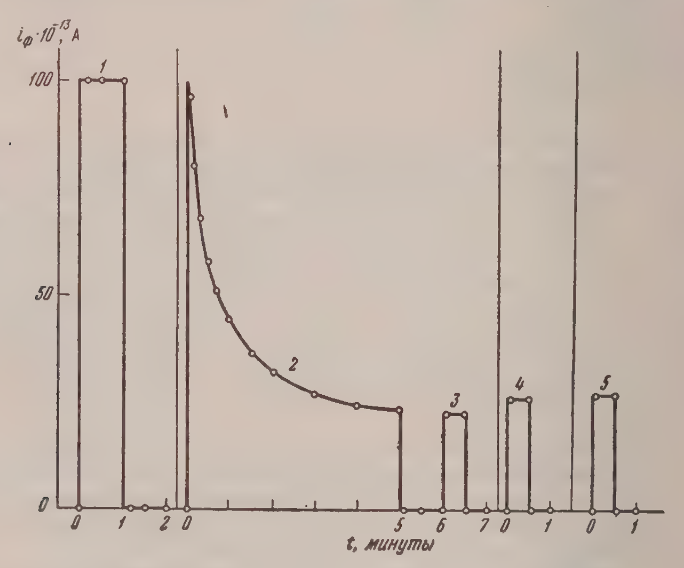


Рис. 6. Влияние кислорода (p_{O_2}=15 *мм*) на фотопроводимость пинацианола: *1* — фототок в вакууме; *2* — то же в кислороде; *3* — то же при повторном освещении в кислороде; *4* — то же после откачки кислорода; *5* — то же после прогрева слоя при 100° в течение 15 мин.

Характер влияния паров воды на фотопроводимость пинацианола ортохрома Т зависит от обработки слоя: фотопроводимость слабо обез гаженных слоев с увеличением упругости паров воды растет (рис. 7 кривая *2*), а тщательно обезгаженных слоев — вначале падает и затем воз растает (кривая *4*)**. Рост, начинающийся с некоторой упругости паров по-видимому, имеет то же происхождение, что и рост фотопроводимост слабо обезгаженного слоя.

Влияние паров воды не связано с освещением слоя, так как фототок принимает большее или меньшее, чем в вакууме, значение уже в первый момент освещения и остается почти постоянным при длительном осве щении. После удаления паров воды наблюдается почти полная обрати мость. Если подавляющее действие паров воды можно объяснить обра зованием дополнительных уровней прилипания [18], то причина роста фотопроводимости в присутствии паров воды остается неясной.

Слабо обезгаженные слои обладают особыми свойствами и по отношению к влажному кислороду. Как видно из рис. 8 (кривая *3*), во влажном

* Темновая проводимость фталоцианинов, наоборот, слегка подавляется парами воды.

** Ранее одним из авторов [18] наблюдалось подавление фотопроводимости кристаллического фиолетового и родаминов B и 6G в присутствии паров воды.

ороде вместо ожидаемого падения фототока (такого, как на рис. 6) юдается рост, причем более значительный, чем только в парах воды вая 2). Фотопроводимость в этих условиях становится более инерной. Если слой красителя, находящийся во влажном кислороде непосредственно на воздухе и имеющий значительную электролитиую проводимость, освещать таким образом, чтобы свет падал только участок слоя, непосредственно примыкающий к одному из электродов, без приложенного внешнего напряжения наблюдается фототок, свиельствующий о появлении фото-э.д.с. При освещении другого элекда направление фототока изменяется на обратное. Это явление наблются не только с пинацианолом и ортохромом Т, но и с целым рядом гих красителей. При монохроматическом освещении величина фотоенциала нередко достигала 0,01 V.

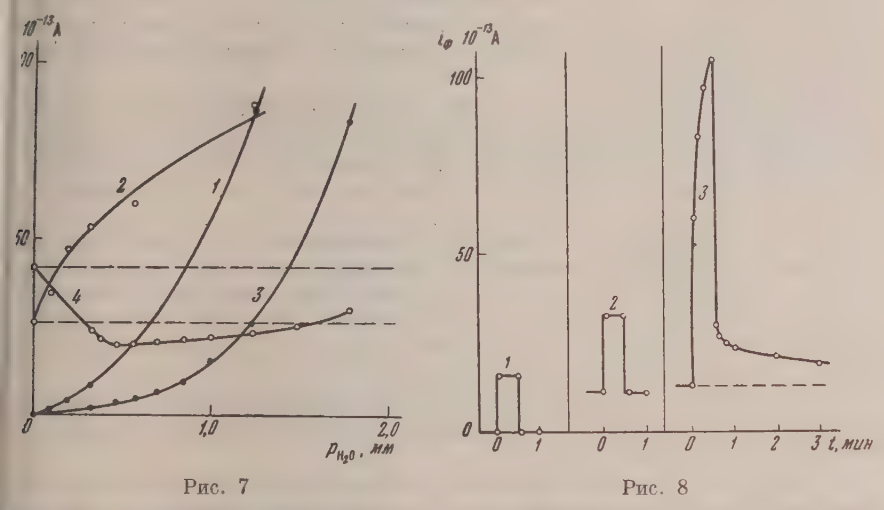


Рис. 7 Рис. 8

с. 7. Зависимость темнового тока и фототока от упругости паров воды для слоев пиианола: *1* — темновой ток и *2* — фототок для слабо обезгаженного слоя; *3* — темновой ток и *4* — фототок для тщательно обезгаженного слоя

с. 8. Влияние влажного кислорода на фотопроводимость слабо обезгаженного слоя інацианола: *1* — темновой ток и фототок в вакууме; *2* — то же в парах воды (p_{H_2O} = 2 *мм*); *3* — то же во влажном кислороде ($p_{H_2O} = 2$ *мм*, $p_{O_2} = 25$ *мм*)

Некоторые факты указывают на фотоэлектрохимическую природу этого ффекта, по-видимому, аналогичного обычному эффекту Беккереля на расителях [20]. Для появления фото-э.д.с. необходимо присутствие кисорода и паров воды, создающих химически активную среду и возможость электролитической проводимости. Далее, для большинства испытаных красителей (пинацианол, ортохром Т, эозин, эритрозин, бенгальский озовый, родамин В и др.) освещаемый электрод принимает положительый фотопотенциал в соответствии со склонностью этих красителей к отохимическому окислению в присутствии кислорода. Фотовосстанавлиающийся краситель — метиленовый голубой и десенсибилизатор — еносафранин — показывают отрицательный фотопотенциал, как и при ффекте Беккереля [20]. Имеются, однако, и отклонения от этого праила, обусловленные, по-видимому, вторичными процессами на поверхости электрода. Для кристаллического фиолетового и бриллиантового еленого установлено появление отрицательного фотопотенциала. Отриательный фотопотенциал у кристаллического фиолетового, вероятно, бусловлен большой фотопроводимостью [1], приводящей к попаданию асти фотоэлектронов на освещаемый электрод.

Фото-э.д.с. на твердых слоях органических красителей, нах щихся на воздухе, обнаружили Ноддак и Мейер [5, 8], однако эти ав связывают ее с вентильным фотоэффектом, основываясь на унипо ном характере темновой проводимости. Так как Ноддак и Мейер ис довали фото-э.д.с. на элементах с другим расположением электр («продольное освещение»), сравнение полученных ими результатов с шими затруднительно, в особенности это относится к знаку фотопо циала. Поэтому пока не представляется возможным установить то ственность фото-э.д.с. в наших опытах и в опытах Ноддака и Мейер

Выводы

1. В условиях вакуума слои пинацианола и ортохрома Т имеют уд ные проводимости порядка 10^{-12} и $10^{-13}\Omega^{-1}$ $см^{-1}$ и термические энер активации 1,8 и 2,05 eV соответственно.

2. Фотопроводимость связана с интенсивностью освещения соотно нием $\Delta\sigma = aL^n$, где $0,7 < n \leqslant 1$, и изменяется с температурой по экс ненциальному закону.

3. Толщина слоя и «нелинейность» фотопроводимости влияют на фо спектральной кривой фоточувствительности. Для тонких слоев спектра ные кривые фоточувствительности, рассчитанные с учетом «нелинейнос фотопроводимости, находятся в хорошем соответствии с кривыми пог щения.

4. Оптические энергии активации, определенные для ряда красите методами $\lambda_{1/2}$ и «фотоэлектрических прямых», находятся в хорошем гласии как между собой, так и с термическими энергиями активации

5. Сухой кислород не влияет на темновую проводимость и подавля фотопроводимость пинацианола и ортохрома Т в результате фотохи ческого взаимодействия с красителем.

6. Пары воды вызывают появление электролитической темновой п водимости и подавляют или усиливают фотопроводимость в зависимос от предварительной обработки слоя.

7. Влажный кислород вызывает значительное увеличение фотопро димости слабо обезгаженных слоев и появление фото-э.д.с., имеющ фотоэлектрохимическую природу.

8. Фотоэлектрическое поведение твердых слоев красителей в прису ствии кислорода и паров воды осложняется ионными и фотоэлект химическими процессами.

Поступила
20.IX.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Вартанян, Журн. физ. химии, 20, 1065, 1946.
2. А. Т. Вартанян, Изв. АН СССР, сер. физ., 16, 169, 1952.
3. А. Т. Вартанян, ДАН, 94, 829, 1954.
4. Е. Пуцейко, Журн. физ. химии, 22, 1172, 1948.
5. W. Noddack, H. Meier, Zs. Elektrochem, 57, 691, 1953.
6. H. Meier, Zs. Elektrochem., 58, 859, 1954.
7. H. Meier, Zs. Elektrochem., 59, 1029, 1955.
8 H. Meier, Zs. wissensch. Phot., 50, II, 301, 1955.
9. R. C. Nelson, Journ. Ort. Soc. Amer., 46, 10, 1956.
10. А. Т. Вартанян, Журн. физ. химии, 24, 1361, 1950.
11. А. Т. Вартанян, И. А. Карпович, ДАН, 111, 561, 1956.
12. А. Ф. Иоффе, Полупроводники в современной физике, Изд-во АН СССР, М.—Л 1954, стр. 284.
13. T. S. Moss, Photoconductivity in the Elements, Butterworth, 1952.
14. B. Lange, Die Photoelemente und ihre Anwendung, T. 1, Leipzig, 1940, стр. 10
15. А. Т. Вартанян, Материалы V совещания по люминесценции, Тарт стр. 159, 1957.
16. А. Т. Вартанян, Журн. техн. физики, 20, 847, 1950.
17. А. Т. Вартанян, Журн. физ. химии, 30, 1028, 1956.
18. А. Т. Вартанян, Журн. физ. химии, 27, 272, 1953.
19. A. Petrikaln, Zs. phys. Chem., B10, 9, 1930.
20. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд-во АН СССР, М.—Л., 194 стр. 319.

HE ELECTROCONDUCTIVITY AND PHOTOCONDUCTIVITY OF PINACYANOLE AND ORTHOCHROM T

A. T. Vartanyan **and** ***I. A. Karpovich*** *(Leningrad)*

S u m m a r y

The electro- and photoconductivity of solid layers of pinacyanole and orthochrom ave been studied in vacuum, in an atmosphere of water vapor and in dry and moist gen. The values for the thermal and optical activation energies of these dyes are in d agreement with each other. Curves of the spectral photosensitivities of thin layers tted with correction for the «non-linearity» of the photocurrent correspond to the orption curves of the dyes in the solid state. Exposure to light of the layers in moist gen or air causes the appearance of a photo emf. The latter is of a photoelectro- mical nature.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958

ТЕПЛОТЫ ИСПАРЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ

(Пример применения частного случая одного из методов сравнительно расчета)

М. Х. Карапетьянц

В ранее опубликованной работе [1] были рассмотрены уравнени которые характеризуют равновесие жидкость — пар в однокомпонентн системах и являются частными выражениями соотношения, отвечающе четвертому методу сравнительного расчета свойств веществ. Настоящ статья посвящена применению этого метода для вычисления теплот исп рения.

Теплоту испарения L можно найти экспериментальным путем, теоретическим р четом или при помощи приближенных закономерностей.

Измерение L даже в сравнительно небольшом интервале температур сопряже с большими затруднениями. Это проявляется, в частности, в том, что до настоящего в мени для всех веществ, для которых температурная зависимость L известна впло до критической точки, она была найдена не опытным путем, а на основании расче Трудности калориметрирования выражаются и в малочисленности исследовани посвященных измерению $L = \varphi(T)$, и в незначительной точности их результат Так, погрешность измерения L определяется величиной поряда 1% (0,1 *ккал*); ли значения теплоты испарения в нормальной точке кипения $L_{\text{н. т. к.}}$ и близкие к ней и вестны с ошибкой 0,1%, которая только в единичных исследованиях понижается величин, меньших 0,01 *ккал/моль*.

Теоретический расчет L может быть осуществлен по уравнению Клаузиуса Клапейрона

$$L = T\frac{\partial P}{\partial T}(V^{\text{г}} - V^{\text{ж}}) \quad (1)$$

или интегрированием уравнений

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{L}{T}\right) = C^{\text{г}}_{\text{нас}} - C^{\text{ж}}_{\text{нас}}; \quad (2)$$

$$\frac{\partial L}{\partial T} = C^{\text{г}}_{P} - C^{\text{ж}}_{P} + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)^{\text{г}}_{T} - \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)^{\text{ж}}_{T}\right]\frac{\partial P}{\partial T}, \quad (3)$$

здесь T — температура кипения, $\partial P/\partial T$ — температурный коэффициент давления н сыщенного пара, $V^{\text{г}}$, $V^{\text{ж}}$, $H^{\text{г}}$, $H^{\text{ж}}$ — соответственно объемы и энтальпии сухого насыще ного пара и кипящей жидкости, $C^{\text{г}}_{\text{нас}}$ и $C^{\text{ж}}_{\text{нас}}$ — равновесные теплоемкости и $C^{\text{г}}_{P}$ и $C^{\text{ж}}_{P}$ — изобарные теплоемкости этих фаз. Хотя уравнения (1) — (3) являются абс лютно точными, однако их применение во всем интервале равновесного сосуществ вания жидкости и пара ограничено немногими веществами: уравнения (2) и (3) почт не используются, да и широко известное уравнение (1) послужило для вычислени $L = \varphi(T)$ лишь 2—3 десятков веществ. Крайняя ограниченность применения термод намических соотношений обусловлена тем, что точные значения свойств вещест необходимые для расчета L, как правило, неизвестны, и их накопление происходи очень медленно. В то же время резкое изменение L при высоких давлениях делае результаты вычисления очень чувствительными даже к сравнительно небольши погрешностям в значениях соответствующих величин.

Если учесть трудности, связанные с экспериментальным и теоретическим путя ми определения L, а также принять во внимание большое значение рассматриваемо величины, столь необходимой в самых разнообразных тепловых расчетах, то стано вится понятным обилие различных эмпирических и полуэмпирических закономер ностей, предложенных для вычисления L. Не ставя перед собой задачу дать даже крат

обзор этих уравнений*, отметим лишь, что немногие из них, требуя ограничен- числа опытных величин, вместе с тем приводят к достаточно удовлетворительным льтатам в широком интервале температур. Данные с недостаточно высокой точ- ью относятся главным образом к области высоких давлений, т. е. как раз к тем овиям, которые наиболее важны в современной промышленной и исследователь- практике.

Источники данных по теплотам испарения. В настоящее ія значения L вплоть до критической точки известны с той или иной точностью при- ю для 110 веществ. Помимо справочной литературы [3, 5—9] источниками значе- L могут служить: [10] ($AlBr_3$), [11] (CF_3Cl), [12] ($CHCl_3$), [13] (CF_2Cl_2), [14—16] $Cl_2 - CF_2Cl$], [17] (N_2O), [18] ($CFCl_3$, $CHCl_2F$, $CHClF_2$ и $CClF_2 - CCl_2F$), [19] (CS_2), (CF_3CFCl_2, CH_3CF_2Cl, CH_3CHF_2, CH_3CF_3, $CHCl = CF_2$ и $CH_2 = CF_2$). В [3,5—9, 20], а также в [2] и [21—23] можно найти единичные значения L для большого ла веществ (главным образом величины $L_{н.т.к.}$).

Из общего числа 110 изученных веществ 70 приходится на долю углеводородов [3] и [24]); таким образом, на все неорганические и органические соединения, ючая углеводороды, остается лишь 40 веществ. При этом только для немногих еств значения L известны с высокой точностью; к ним относятся H_2O (см. [25]), (см. [26]), C_6H_6 (см. [24]), некоторые эфиры жирных кислот, низшие алифатические ты, галогенопроизводные метана и этана и некоторые другие вещества. Косвен- подтверждением недостаточно высокой точности значений L может служить, ример, то обстоятельство, что в сводке [6] лишь для восьми веществ приводится исимость L от T вплоть до критической точки.

Что касается единичных значений L (главным образом, $L_{н.т.к.}$), то подавляющая ть из них была найдена расчетным путем — на основании данных по температурной исимости давления насыщенного пара в сравнительно узком интервале темпера- . Большинство значений L можно разбить на две группы величин. К первым при- лежат вычисленные по приближенному уравнению Клапейрона — Клаузиуса

$$\lg P = -\frac{L}{4{,}575T} + \mathrm{const}; \tag{4}$$

, как правило, несколько преувеличены (см., например, [27]). Ко вторым следует ести значения L, найденные по (4) с внесением поправки по уравнению состояния тело; мыслимы и другие пути уточнения, например описанный в [28] (см. [3] 24]).

Для вычисления L могут послужить и многочисленные приближенные уравнения, м числе соответствующие методам сравнительного расчета [29], в частности чет- тому из них [1].

Сравнительный расчет теплот испарения

Четвертому методу сравнительного расчета в применении к рассмат- аемому свойству в общем случае отвечает соотношение

$$\varphi(L_N) = A\varphi(L_M) + B, \tag{5}$$

котором теплоты испарения веществ M и N сопоставляются при одина- вых значениях переменного параметра Π и A и B — постоянные. Раз- чные виды этого соотношения были упомянуты в [1].

При $\Pi = P$ соотношение (5) справедливо в форме приближенного авнения

$$L_N = AL_M + B, \tag{6}$$

котором значения L сравниваются при одинаковых значениях давле- я насыщенного пара веществ M и N.

Уравнение (6) позволяет определить теплоты испарения непосред- венно при заданном давлении (для чего надо располагать L — P-за- симостью для стандартной жидкости** и значением L при двух давле- ях для рассматриваемой жидкости). Этим уравнение (6) отличается от льшинства других, так как теплоты испарения обычно вычисляются при

* См. [2]; некоторые работы рассмотрены в [3]; укажем также на уравнения, не- вно предложенные Чу и Чином, А. Ф. Фроловым и Л. Д. Воляком [4].

** Так в дальнейшем будем называть вещество M.

заданной температуре, и если необходим пересчет на определенное ление, то он осуществим лишь при наличии температурной зависим давления насыщенного пара.

Коэффициент A в уравнении (6) является величиной положитель и его значение тем больше отличается от нуля, чем больше отличаются от друга теплоты испарения сравниваемых веществ; так в гомолог ских рядах значение A будет увеличиваться с возрастанием молеку ного веса.

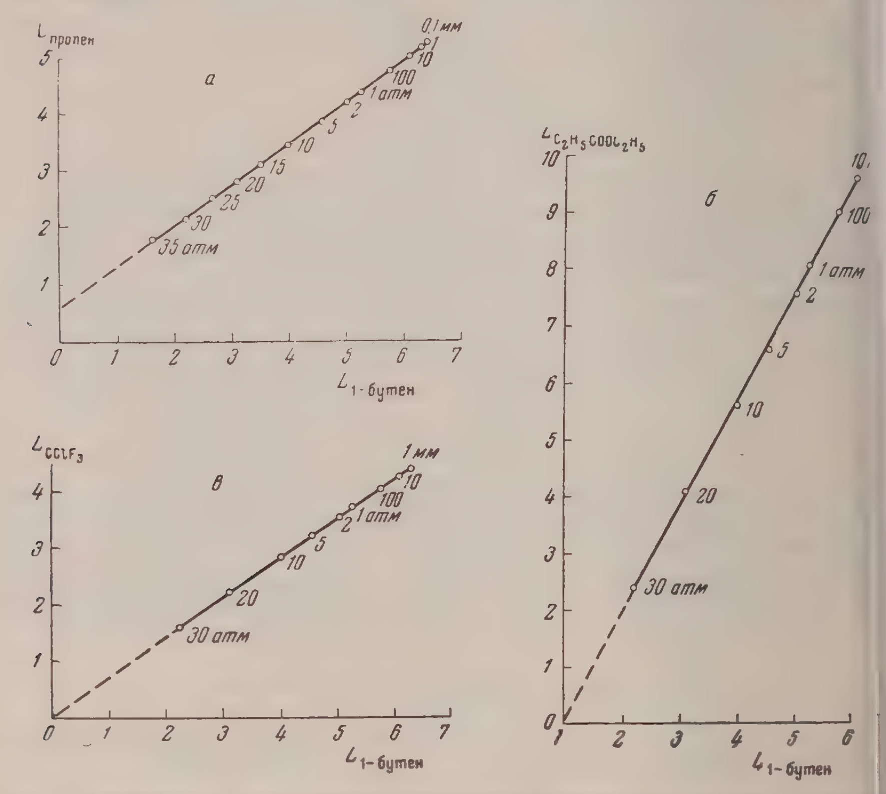


Рис. 1. Взаимосвязь между теплотами испарения (*ккал/моль*) 1-бутена ($P_{кр}$ =39,7*ат* *а* — пропена ($P_{кр}$ = 45,6); *б* — этилпропионата ($P_{кр}$ = 33,0 *атм*); *в* — трифторхл метана ($P_{кр}$ = 39 *атм*)

Величина B определяется соотношением в критических давлени рассматриваемого и стандартного веществ.

Линия $L_N = \varphi(L_M)$ пересекает ось того вещества, у которого боль величина критического давления. Для веществ с близкими значения $P_{кр}$ величина B невелика; если же $(P_{кр})_N \approx (P_{кр})_M$, то свободный чл уравнения (6) близок к нулю. В последнем случае сравниваемые вещест будут находится примерно в соответственных состояниях, уравнение (примет вид

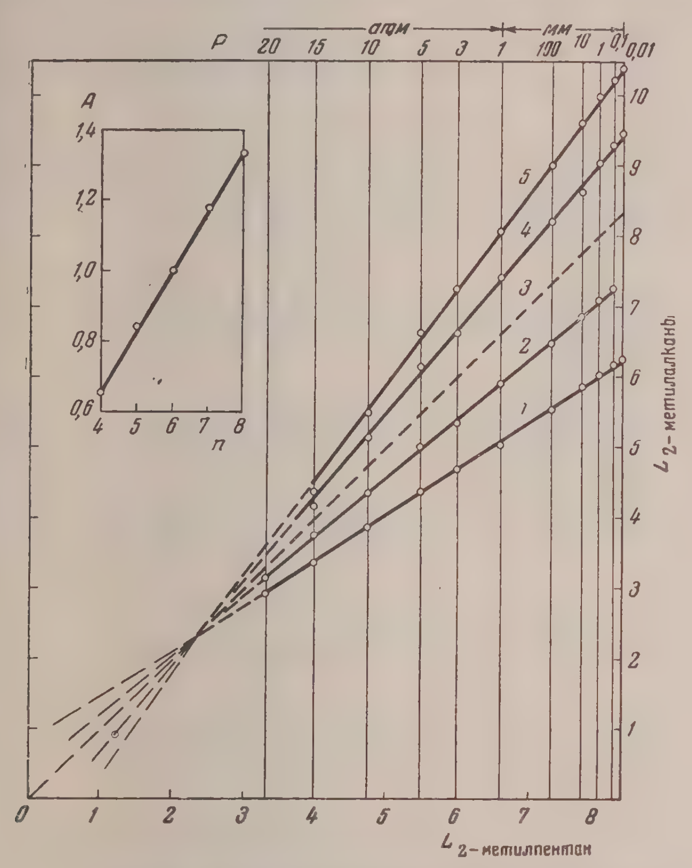
$$L_N \approx AL_M.$$

Описанные случаи (общие — $B \gtrless 0$ и частный — $B \approx 0$) показаны на одн примере на рис. 1.

Как следует из рис. 1,*а* (или 1,*б*), если при каждом сопоставлен будет соблюдаться неравенство $(P_{кр})_N > (P_{кр})_M$ [или соответствен $(P_{кр})_N < (P_{кр})_M$], то путем перехода от одного стандартного вещест к другому можно несколько уточнить значения L данного вещества п

...лениях, непосредственно примыкающих к $P_{кр}$. Это представляет из...стный интерес, так как при $P \to P_{кр}$ значения L особенно ненадежны.

При помощи уравнения (6) в ряде случаев можно приблизительно ...нить значения L неизученных членов гомологического ряда. Для этого ...дует воспользоваться закономерным в пределах каждого ряда изме...ием коэффициента A в уравнении (6). Эта возможность иллюстри...тся рис. 2, в левом верхнем углу которого показана зависимость A от



Ри. 2. Взаимосвязь между значениями теплот испарений 2-метилпентана и некоторых других 2-метилалканов (*ккал/моль*): *1* — C_4H_{10}; *2* — C_5H_{12}; *3* — C_6H_{14}; *4* — C_7H_{16}; *5* — C_8H_{18}

...исла атомов углерода в ряду 2-метилалканов. Установление последней ... ряде случаев позволяет оценить зависимость $L = \varphi(T)$ для совершенно не...зученного вещества.

Применение уравнения (7) для расчета теп...от испарения. В настоящей статье используется уравнение (7). ...но является более удобным, чем уравнение (6).

Во-первых, для рассматриваемого вещества необходимо располагать ...сего лишь одним значением L, а так как для многих веществ известны ...олько значения $L_{н.т.к.}$ и при этом с высокой степенью точности, то от...юда вытекает возможность широкого применения именно уравнения ...7). Если же величина $(L_{н.т.к.})_M$ определена с недостаточной точностью, ...о это не скажется существенным образом на результатах, так как с по...ышением давления при постоянной относительной погрешности абсо...ютная ошибка будет уменьшаться.

Во-вторых, уравнение (7) применимо при условии близости значе $(P_{кр})_M$ и $(P_{кр})_N$, независимо от природы сопоставляемых веществ. означает, что различие в характере связи, полярности и в дру свойствах веществ не должно отражаться на точности результатов.

В-третьих, возможности применения уравнения (7) велики еще и тому, что наличие веществ, для которых значения L известны до $P_{кр}$, многих случаях позволяет пользоваться стандартными веществами с р личными значениями критических давлений (наиболее надежных резу татов следует ожидать в интервале критических давлений от 25 до 50 *ат*

В-четвертых, уравнение (7) приводит к уловлетворительным по точно результатам. Это видно из табл. 1, в которой результаты вычисле

Таблица

Сравнение рекомендованных значений L (*ккал/моль*) с вычисленными по уравнению

$L_{2,2\text{-диметилгексан}}$ ($P_{кр}$ = 25,6; $t_{кр}$ = 279)					
		По L			
P	Рекоменд.	2,2,4-триметилпентана ($P_{кр}$ = 25,4; $t_{кр}$ = 270,9°)	3-этилгексана ($P_{кр}$ = 26,4; $t_{кр}$ = 294°)	$L^*_{ср}$	Δ, (2)—(5)
10 *мм*	9,18	8,96	8,90	9,02	+0,16
100 »	8,60	8,47	8,42	8,46	+0,14
1 *атм*	(7,62)	(7,62)	(7,62)	(7,62)	(0,00)
2 »	7,30	7,19	7,17	7,17	+0,13
5 »	6,42	6,28	6,30	6,29	+0,13
10 »	5,28	5,25	5,24	5,20	+0,08
20 »	3,06	3,25	3,16	3,10	—0,04
30 »					
					$\Delta_{ср}$=0,11

$L_{C_2H_6}$ ($P_{кр}$ = 48,2; $t_{кр}$ = 32,3)					
		По L			
P	Рекоменд.	CH_3COOCH_3 ($P_{кр}$ = 46,3; $t_{кр}$ = 233,7°)	$CHCl_2F$ ($P_{кр}$ = 51; $t_{кр}$ = 178,5°)	$L^*_{ср}$	Δ, (2)-
10 *мм*	3,95	4,00	3,91	3,95	0,0
100 »	3,77	3,81	3,77	3,78	—0,0
1 *атм*	(3,50)	(3,50)	(3,50)	(3,50)	(0,00)
2 »	3,35	3,32	3,36	3,34	+0,0
5 »	3,09	3,01	3,06	3,05	+0,04
10 »	2,78	2,68	2,74	2,71	+0,07
20 »	2,32	2,15	2,28	2,22	+0,10
30 »	1,88	1,67	1,88	1,78	+0,10
40 »	1,63	1,03	1,39	1,25	+0,38
»					
»					
»					$\Delta_{ср}$=0,

* Средняя из двух предыдущих после сглаживания по давлению и температур

$L = \varphi(P)$ по уравнению (7) сравниваются с наиболее надежными знач ниями этих величин, заимствованными из литературы.

Аналогичная проверка дала $\Delta_{ср}$:

для $CH_3COOC_3H_7$ [по $CH_3C(CH_3)_2CH_3$ и $CCl_2F — CClF_2$] 0,17 *ккал/моль*;

для $SnCl_4$ [по *о*-$C_6H_4(CH_3)_2$ и $C_6H_{11}CH_3$] 0,04;

для C_2H_5OH [по $HCOOCH_3$ и CH_3Cl] 0,23;

для SO_2 [по Cl_2 и CH_3OH] 0,09.

Среднее отклонение для всех шести веществ немногим больше 0,1 *ккал*

Наконец, в качестве достоинства уравнения (7) следует отметить ег простоту.

По уравнению (7) были вычислены значения L для тех веществ, дл которых значения $L_{н.т.к.}$ и $P_{кр}$ достаточно надежны. Первые был заимствованы из перечисленных выше источников, а для некоторых ве ществ вычислены по уравнению (4) с внесением поправки по методу описанному в [28]. Вторые были взяты из сводки [30], а для отдельны веществ — из [31] и [7]. В единичных случаях значения $L_{н.т.к.}$ и $P_{кр}$ почерпнуты из дополнительных источников (ссылки на которые приводятся ниже). Расчет был произведен также для нескольких высших углеводородов, так как хотя для большинства из них значения $P_{кр}$ (и $t_{кр}$) являются приближенными, однако, помимо $L_{н.т.к.}$, для них известны значения $L_{298,16}$ [23].

Приближенные значения теплот испарения L (*ккал/моль*) некоторых органических веществ[1]

Вещество	Давление, *мм* 1	*мм* 10	*мм* 100	*атм* 1	*атм* 2	*атм* 5	*атм* 10	*атм* 20	*атм* 30	*атм* 40	*атм* 50	*атм* 60	$P_{кр}$
Анизол	11,0	10,75	10,3	(9,45)[2]	9,01	8,20	7,18	5,70	4,40	2,4	—	—	41,3
Анилин		10,8	10,40	(9,70)	9,29	8,56	7,75	6,53	5,40	4,16	2,0	—	52,3
Ацетон		8,28	7,91	(7,25)	(6,90)	(6,26)	5,53	4,42	3,38	2,05	—	—	46,6
Ацетонитрил	8,4	8,18	7,78	(7,12)	6,78	6,14	5,50	4,52	3,55	2,4	—	—	47,7
Бензонитрил	10,7	10,38	9,88	(9,05)	8,62	7,80	6,90	5,2	3,1	1	—	—	42
Бромбензол	10,16	9,92	9,48	(8,72)	(8,25)	(7,55)	(6,80)	5,50	4,1	2,0	—	—	44,6
Бромтрифторметан	5,4	5,25	4,98	(4,5)[3]	4,22	3,79	3,30	2,52	1,5	—	—	—	38,5[3]
н-Бутилбензол	11,76	11,40	10,75	(9,7)	9,17	8,16	6,85	4,9	1,5	—	—	—	31,5[4]
вт-Бутиловый спирт		11,7	11,17	(10,2)[5]	9,68	8,80	7,84	6,4	4,95	3,3	—	—	48
н-Бутиловый »		11,2	10,8	(10,2)	9,77	8,98	8,03	6,60	5,27	3,55	—	—	48,6[6]
тр-Бутиловый »	—	—	10,70	(9,9)[2]	9,48	8,70	7,82	6,40	5,10	3,6	—	—	49
н-Бутилциклогексан	11,50	11,10	10,52	(9,53)	9,00	8,00	6,6	4,2	—	—	—	—	29[4]
Бутиронитрил	9,43	9,18	8,67	(7,95)	7,55	6,78	5,90	4,42	2,8	—	—	—	37,4
Диметиламин	7,17	7,02	6,74	(6,32)	6,08	5,62	5,10	4,30	3,58	2,68	1,2	—	52
Диметиланилин	11,7	11,25	10,7	(9,8)	9,28	8,30	7,18	5,30	3,0	—	—	—	35,8
2,2-диметилгептан		9,85	9,32	8,31	7,68	6,60	5,35	3,0	—	—	—	—	23,5[4]
Диметилсульфид			6,85	(6,4)[5]	5,65	5,09	4,25	3,53	2,8	1,7	—	—	54,6
Дипропиламин	9,2	8,95	8,48	(7,66)	7,24	6,44	5,52	3,92	1,6	—	—	—	31
Дихлордифторметан	5,65	5,45	5,20	(4,78)	(4,55)	(4,15)	(3,60)	(2,60)	(1,5)	—	—	—	39,56
Дихлорметан	7,5	7,35	(7,15)	(6,67)	(6,36)	(5,82)	(5,26)	4,43	3,70	3,0	2,1	—	~60
1,2-дихлор-1,1,2,2-тетрафторэтан	6,8	6,58	6,25	(5,7)[5]	5,39	4,81	4,15	2,95	1,3	—	—	—	32,3
1,1-дихлорэтан[7]		8,05	7,68	(7,10)[5]	6,78	6,21	5,58	4,64	3,75	2,6	0,	—	50
1,2-дихлорэтан		8,62	8,24	(7,65)	7,32	6,72	6,08	5,06	4,06	3,0	1,0	—	53
транс-1,2-дихлорэтилен		7,55	7,33	(6,85)[5]	6,60	6,08	5,5	4,0	3,8	2,95	1,8	—	54,5
цис-1,2-дихлорэтилен		7,85	7,58	(7,1)[5]	6,78	6,18	5,55	4,68	3,88	2,90	1,85	—	57,9

[1] В скобках указаны значения $L_{н. т. к.}$, положенные в основу расчета и значения L в изученной области. [2] Вычислено по методу, описанному в [28]. [3] [32]. [4] [33]. [5] Средняя из рекомендованной и вычисленной по методу, описанному в [28]. [6] [34]. [7] В [35] найдено $L_{298} = 7409 \pm 7$ (182 *мм*).

Таблица 2 (*продолжение*)

Вещество	Давление, *мм* 1	*мм* 10	*мм* 100	*атм* 1	*атм* 2	*атм* 5	*атм* 10	*атм* 20	*атм* 30	*атм* 40	*атм* 50	*атм* 60	$P_{кр}$
Диэтиламин	8,0	7,68	7,30	(6,65)	6,29	5,61	4,83	3,58	2,2	—	—	—	36,6
Диэтилсульфид		9,43	8,92	(8,1)[2]	7,7	6,92	6,03	4,6	3,05	—	—	—	39,1
Изоамилформиат	10,3	10,0	9,45	(8,55)	8,08	7,20	6,18	4,50	2,4	—	—	—	34,1
Изобутилацетат	10,1	9,85	9,25	(8,5)	8,04	7,20	6,14	4,30	1,5	—	—	—	31,4
Изобутиловый спирт	11,75	11,48	11,05	(10,25)	9,78	8,88	7,92	6,44	5,1	3,3	—	—	48
Изобутилформиат	9,85	9,52	8,96	(8,10)	7,68	6,88	6 00	4,58	2,8	—	—	—	38,3
Изопропилбензол	10,9	10,55	9,95	(8,97)	8,47	7,50	6,47	4,6	2,0	—	—	—	32,2
Изопропиловый спирт	11,0	10,72	10,28	(9,60)	9,22	8,48	7,62	6,38	5,3	4,1	2,2	—	53
Йодбензол		10,9	10,36	(9,5)	(9,02)	(8,12)	(7,10)	5,7	4,4	2,3	—	—	44,6
Карбонилсульфид	5,08	4,98	4,80	(4,50)	4,30	3,93	3,57	3,00	2,48	1,95	1,3	0,2	61
Капронитрил	10,24	9,97	9,48	(8,55)	8,06	7,22	6,20	4,50	1,8	—	—	—	32,1
н-Крезол		11,8	11,36	(10,5)	10,04	9,20	8,24	6,89	5,61	4,10	1,0	—	50,8
Метантиол		6,50	6,27	(5,87)	5,65	5,26	4,84	4,23	3,70	3,18	2,65	1,95	71,4
Метиламин		6,90	6,50	(6,17)	5,90	5,42	4,94	4,26	3,75	3,24	2,65	2,0	73,6
Метиланилин	11,2	10,98	10,56	(9,8)	9,38	8,60	7,70	6,42	5,28	4,1	2,0	—	51,3
Метилбромид	6,5	6,38	6,2	(5,72)	5,50	5,08	4,60	3,78	3,12	2,3	1,0	—	51,6
Метилвалерат	9,8	9,52	9,0	(8,1)	7,64	7,81	6,81	5,82	4,14	1,8	—	—	32
Метилйодид		7,34	7,05	(6,55)[2]	6,28	5,8	5,18	4,30	3,55	2,75	1,5	—	54,6
Метилфторид	4,46	4,38	4,25	(4,0)[5]	3,85	3,54	3,17	2,62	2,18	1,66	1,04	0,2	~62
1-Метил-2-этилбензол	11,30	10,92	10,3	(9,29)	8,76	7,86	6,65	4,7	2,0	—	—	—	31
1-Метил-3-этилбензол	11,0	10,75	10,10	(9,21)	8,70	7,78	6,68	4,9	3,0	—	—	—	31
1-Метил-4-этилбензол	10,95	10,7	10,15	(9,18)	8,64	7,70	6,56	4,2	1,0	—	—	—	31
Метилэтилкетон	9,0	8,76	8,26	(7,5)	7,09	6,40	5,62	4,40	3,12	—	—	—	39,5
1-Метил-2-этинилбензол	11,50	11,15	10,50	(9,46)[8]	8,96	7,99	6,82	4,86	2,6	—	—	—	32,4[8]
1-Метил-3-этинилбензол	11,35	11,05	10,40	(9,27)[8]	8,78	7,80	6,64	4,75	2,4	—	—	—	32,5[8]
1-Метил-4-этинилбензол	11,45	11,10	10,38	(9,30)[8]	8,75	7,80	6,67	4,75	4,3	—	—	—	32,6[8]
Метилэтиловый эфир	7,2	6,95	6,57	(6,0)[5]	5,76	5,28	4,68	3,75	2,97	1,7	—	43	43,4
Метилэтилсульфид	9,05	8,70	8,2	(7,5)[9]	7,17	6,54	5,78	4,62	3,5	1,8	—	—	41,9
Нафталин	11,6	11,2	10,5	(9,7)	9,25	8,40	7,42	5,74	4,0	—	—	—	39,9[10]

[2] Вычислено по методу, описанному в [28]. [5] Средняя из рекомендованной и вычисленной по методу, описанному в [28]. [8] [36] (значение $P_{кр}$ вычислено). [9] Вычислено по правилу Трутона. [10] [27] [illegible]

Вещество	Давление, *мм*: 1	*мм*: 10	*мм*: 100	*атм*: 1	*атм*: 2	*атм*: 5	*атм*: 10	*атм*: 20	*атм*: 30	*атм*: 40	*атм*: 50	*атм*: 60	$P_{кр}$
Нитрометан		9,1	8,8	(8,23)	7,86	7,24	6,61	5,65	4,80	3,15	2,95	1,2	62,3
н-Нонан	11,40	10,92	10,19	9,03	8,45	7,30	6,02	2,9	—	—	—	—	22,3[4]
Окись этилена			6,6	(6,12)	5,87	5,45	4,99	4,37	3,84	13,35	2,80	2,0	71,8[12]
Пиридин			8,98	(8,40)	8,03	7,34	6,62	5,55	4,62	3,70	2,60	0	60,0
н-Пропиламин	8,38	8,15	7,75	(7,1)[5]	6,78	6,14	5,45	4,38	3,40	2,1	—	—	46,8
н-Пропилбензол		10,85	10,2	(9,14)	8,56	7,62	6,54	4,7	2,5	—	—	—	32,3
н-Пропилнитрил	8 9	8,66	8,18	(7,90)	7,06	6,38	5,62	4,48	3,30	1,4	—	—	41,3
н-Пропилхлорид	7,85	7,62	7,23	(6,65)[9]	6,32	5,75	5,08	4,1	3,2	2,0	—	—	45,2
н-Пропилциклогексан		10,1	9,9	(8,95)	8,40	7,46	6,40	4,60	2,0	—	—	—	31,5
Тетраметилсилан	6,90	6,70	6,38	(5,79)	5,45	4,83	4,12	2,9	1,3	—	—	—	33
Тиофен		9,1	8,72	(8,0)[5]	7,66	7,02	6,24	5,15	4,0	2,55	—	—	48
Триметиламин	6,40	6,26	6,00	(5,5)	5,26	4,78	4,20	3,22	2,1	0,1	—	—	40,2
1,2,3-Триметилбензол	11,30	11,00	10,56	(9,56)	9,06	8,12	6,96	4,9	1,6	—	—	—	31
1,2,4-Триметилбензол		10,9	10,32	(9,38)	8,90	8,00	6,88	4,9	2,0	—	—	—	33,2
1,3,5-Триметилбензол	11,25	10,9	10,3	(9,33)	8,80	7,88	6,80	4,9	2,3	—	—	—	33,2
Фенетол		11,5	10,88	(9,9)[5]	9,40	8,48	7,34	5,38	2,3	—	—	—	33,8
Фенол			11,5	(10,8)	10,34	9,47	8,54	7,16	5,94	4,65	3,25	0,5	60,5
Фосген				(5,83)	5,57	5,10	4,61	3,86	3,15	2,32	1,23		56,0
Хлорбензол	9,95	9,68	9,23	(8,5)	(8,09)	(7,34)	(6,54)	5,30	4,0	2,15	—	—	44,6
Хлороформ		7,85	7,59	(7,05)	6,73	6,15	5,54	4,62	3,75	2,75	1,2	—	53,8
1-хлор-1,2,2-трифторэтилен	5,88	5,70	5,42	(4,97)[13]	4,73	4,28	3,79	2,91	1,95	0,3	—	—	40,1[13]
цис-1-циано-1,3-бутадиен	10,2	10,15	9,80	(9,16)[14]	8,74	8,00	7,18	5,9	4,7	3,2	—	—	49,3[14]
Четырехфтористый углерод	3,55	3,47	3,30	(3,0)	2,82	2,52	2,18	1,65	0,9	—	—	—	36,9[15]
Этантиол		6,98	6,77	(6,35)[5]	6,08	5,56	5,03	4,20	3,52	2,7	1,5	—	54,2
Этиламин	—	7,30	7,04	(6,58)	6,30	5,76	5,18	4,36	3,65	2,8	1,7	—	55,5
Этилбромид		7,28	7,02	(6,55)	6,25	5,72	5,15	4,30	3,60	2,92	2,05	0,6	61,5
Этилбутират	10,0	9,68	9,16	(8,3)	7,86	7,00	5,90	4,0	0	—	—	—	30
Этилизобутират		9,75	9,24	(8,35)	7,88	7,00	5,96	4,0	0	—	—	—	30
Этилпропиловый эфир	8,9	8,6	8,10	(7,28)	6,88	6,13	5,24	3,76	1,5	—	—	—	32,1

[3] [33]. [5] Средняя из рекомендованной и вычисленной по методу, описанному в [28]. [9] Вычислено по правилу Трутона. [12] [39]. [13] [40]. [14] [41]. [15] [42].

Таблица 3

Приближенные значения теплот испарения L (*ккал/моль*) некоторых неорганических веществ[1]

Вещество	Давление, *мм*			Давление, *атм*									$p_{кр}$
	1	10	100	1	2	5	10	20	30	40	50	60	
Аммиак	—	—	(5,94)	(5,57)	(5,38)	(5,06)	(4,73)	(4,30)	3,95	3,65	3,35	3,0	111,3
Бром	—	—	7,5	(7,0)	6,84	6,45	5,95	5,20	4,60	4,05	3,5	2,9	~102
Бромистый водород	—	—	—	(4,20)[2]	4,05	3,80	3,51	3,10	2,76	2,45	2,08	1,7	84,0
Гексафторид урана	8,25	8,0	7,62	(7,0)[3]	6,64	6,04	5,38	4,32	3,26	2,0	—	—	45,5[4]
Дейтерий	0,35	0,335	0,320	(0,293)[5]	0,279	0,23	0,14	—	—	—	—	—	16,4
Дихлордифторсилан	6,07	5,87	5,62	(5,05)[2]	4,79	4,30	3,74	2,8	1,6	—	—	—	34,5
Дициан	—	—	—	(5,6)	5,36	4,90	4,40	3,68	2,98	2,24	1,3	—	58,2
Йодистый водород	—	—	—	(4,90)[2]	4,74	4,44	4,11	3,60	3,19	2,80	2,36	1,95	81
Ксенон			3,20	(3,0)	2,87	2,64	2,40	2,01	1,65	1,30	0,85	—	58,0
Озон				(3,00)	2,88	2,67	2,45	2,07	1,68	1,25	0,65	—	54,6[6]
Окись азота		3,5	3,4	(3,2)	3,08	2,90	2,70	2,40	2,06	1,68	1,25	0,55	64
Селенистый водород	—	—	—	(5,1)[2]	4,91	4,57	4,20	3,70	3,30	2,9	2,5	2,1	~90
Сернистый »	—	—	—	(4,52)[7]	4,36	4,08	3,76	3,29	2,94	2,58	2,20	1,8	88,9
Тяжелая вода		10,80	10,42	(9,90)[8]	9,65	9,25	8,80	8,28	7,85	7,49	7,17	6,86	
		6,56	6,30	6,03	5,75	5,27	4,60	4,05	3,30	2,9	2,35	1,75	214,5[8]
		(70 *атм*)	(80 *атм*)	(90)	(100)	(120)	(140)	(160)	(180)	(200)	(210)	(220)	
Тритий	0,405	0,388	0,365	(0,33)[5]	0,310	0,245	0,15	—	—	—	—	—	18,1[9]
Трихлорфторсилан	6,95	6,8	6,50	(5,9)[2]	5,58	5,02	4,38	3,24	1,8	—	—	—	35,3
Хлористый водород	—	—	3,94	(3,7)[10]	3,58	3,35	3,10	2,75	2,43	2,14	1,82	1,45	81,5
Четырехокись азота	—	8,7	8,48	(8,0)[2]	7,71	7,20	6,64	5,80	5,14	4,50	3,85	3,2	99

[1] В скобках указаны значения $L_{п.т.к.}$, положенные в основу расчета, и значения L в изученной области.

[2] Среднее из рекомендованных и вычисленных по методу, указанному в [28]; [3] [43]; [4] [44]; [5] [45]; [6] [46]; [7] [47]; [8] [48]; [9] [49].

Приближенные значения теплот испарения L (*ккал/моль*) некоторых органических веществ [1]

Вещество	Температура															
	−140	−110	−80	−50	−20	10	25	40	70	100	130	160	190	220	250	$t_{кр}$
Ацетон				8,50	8,20	7,86	7,70	7,50	7,05	6,52	5,90	5,14	4,08	2,35	—	235,5
вт-Бутиловый спирт						11,82	11,60	11,37	10,83	10,18	9,36	8,32	7,04	5,55	3,6	265
тр-Бутиловый спирт								10,70	10,16	9,52	8,70	7,57	6,12	4,00	—	235
Диметиламин			7,1	6,90	6,64	6,30	6,08	5,85	5,31	4,51	3,67	1,7	—	—	—	164,5
Диметилсульфид				7,18	6,92	6,65	6,51	6,36	5,98	5,52	4,98	4,35	3,49	2,15	—	229,9
Дихлордифторметан		5,57	5,31	5,00	4,67	4,24	3,98	3,68	2,82	1,15	—	—	—	—	—	111,5
1,2-дихлор-1,1,2,3-тетрафторэтан			6,67	6,37	6,03	5,61	5,37	5,08	4,45	3,84	2,3	—	—	—	—	145,7
1,1-дихлорэтан					7,95	7,66	7,50	7,32	6,95	6,55	5,99	5,38	4,70	3,74	1,9	261,5
транс-1,2-дихлорэтилен					7,50	7,25	7,10	6,93	6,59	6,15	5,62	4,96	4,13	3,58	—	243,3
цис-1,2-дихлорэтилен				7,85	7,78	7,58	7,45	7,30	6,95	6,50	5,97	5,40	4,77	3,94	2,65	271,0
Диэтиламин					7,57	7,26	7,08	6,88	6,42	5,90	5,24	4,42	3,36	1,1	—	223
Изобутиловый спирт					11,85	11,60	11,48	11,32	10,94	10,42	9,70	8,76	7,58	5,95	3,7	265
Изобутилформиат				10,04	9,72	9,38	9,20	9,00	8,38	8,08	7,50	6,82	6,07	5,16	3,7	278,2
Изопропиловый спирт				11,25	10,95	10,65	10,45	10,26	9,82	9,25	8,49	7,50	6,16	4,1	—	235,6
Метантиол		6,8	6,62	6,42	6,16	5,94	5,87	5,49	5,16	4,56	3,95	3,12	1,5	—	—	196,8
Метиламин			7,00	6,70	6,35	5,90	5,62	5,35	4,70	3,96	2,84	—	—	—	—	156,9
Метилбромид			6,43	6,12	5,95	5,65	5,47	5,10	4,84	4,28	3,58	2,75	0,9	—	—	194
Метилйодид				7,40	7,15	6,88	6,75	6,57	6,23	5,83	5,34	4,70	3,98	3,06	1,2	255
Метилфторид	4,42	4,26	4,02	3,67	3,16	2,39	1,75	0,6	—	—	—	—	—	—	—	44,6
н-Пропиламин			8,5	8,26	7,98	7,64	7,44	7,23	6,78	6,20	5,55	4,70	3,61	1,5	—	223,8
Тетраметилсилан			6,85	6,63	6,37	6,02	5,81	5,68	5,05	4,43	3,67	2,55	—	—	—	185
Фосген					6,2	5,81	5,60	5,38	4,89	4,30	3,54	2,3	—	—	—	182
Хлороформ			8,12	7,98	7,80	7,60	7,47	7,32	6,95	6,49	5,97	5,40	4,68	3,60	1,55	262,9
1-хлор-1,2,2-трифторэтилен	6,08	5,82	5,55	5,24	4,86	4,40	4,12	3,79	2,95	1,2	—	—	—	—	—	105,8[2]
Этантиол		7,2	7,12	7,00	6,82	6,58	6,44	6,28	5,89	5,31	4,84	4,19	3,34	1,5	—	225,5
Этиламин				7,24	6,98	6,66	6,45	6,22	5,88	5,00	4,18	2,97	—	—	—	183
Этилбромид			7,5	7,3	7,10	6,85	6,70	6,52	6,12	5,84	5,08	4,42	3,54	2,05	—	230,7

[1] Значения $\sim L$ являются ориентировочными, так как соответствующие им значения точек кипения найдены экстраполяцией по уравнению Антуана (коэффициенты последнего заимствованы из [50]; [2] [40].

Таблица 4 *(окончание)*

Вещество	Температура, °C														$t_{кр}$
	25	40	70	100	130	160	190	220	250	280	310	340	370	400	430	
Анилин		10,95	10,78	10,58	10,30	9,99	9,83	9,19	8,66	8,02	7,36	6,38	5,80	4,15	—	425,6
Бромбензол	10,02	9,92	9,87	9,38	9,04	8,66	8,22	7,74	7,26	6,70	6,02	5,0	3,4	—	—	397
н-Бутилбензол	11,80	11,65	11,34	11,00	10,58	10,10	9,79	9,04	8,43	~7,7	~6,85	~5,7	~3,7	—	—	384,5[3]
н-Бутиловый спирт	11,25	11,12	10,88	10,50	9,98	9,30	8,45	7,37	5,88	3,1	—	—	—	—	—	287,0[4]
1,2-Дихлорэтан	8,30	8,14	7,80	7,42	7,00	6,52	5,96	5,23	4,25	2,1	—	—	—	—	—	288
Диэтилсульфид	9,03	8,83	8,39	7,91	7,38	6,77	6,01	5,12	3,85	1,0	—	—	—	—	—	283,8
Изопропилбензол	10,75	10,45	10,10	9,66	9,18	8,57	8,08	7,45	6,74	~5,75	~4,7	~2,6	—	—	—	362,7
Йодбензол		11,15	10,84	10,76	10,25	9,89	9,48	9,02	8,50	7,92	7,24	6,57	5,76	4,65	3,0	448
1-Метил-2-этилбензол	11,16	11,02	10,68	10,34	9,90	9,40	8,84	8,20	7,50	6,73	~5,8	~4,5	~2,3	—	—	380
1-Метил-3-этилбензол	11,06	10,97	10,50	10,08	9,67	9,23	8,72	8,12	7,45	~6,65	~5,6	~4,0	—	—	—	363
1-Метил-4-этилбензол	10,96	10,76	10,46	10,11	9,70	9,22	8,67	8,07	7,41	~6,60	~5,5	~3,8	—	—	—	363
Нафталин				11,00	10,73	10,42	10,08	9,66	9,27	8,81	8,27	7,67	~7,0	~6,2	~5,2	478,5[5]
н-Нонан	11,12	10,92	10,48	10,01	9,46	8,85	8,18	7,42	6,45	~5,1	~2,7	—	—	—	—	322,4[3]
н-Пропилбензол	11,08	11,10	10,50	10,08	9,62	9,13	8,54	7,95	7,26	~6,5	~5,4	~3,8	—	—	—	365,6
н-Пропилциклогексан	10,55	10,42	10,12	9,78	9,38	8,79	8,34	7,76	~7,1	~6,2	~5,1	~3,1	—	—	—	352[3]
1,2,3-Триметилбензол	11,40	11,23	10,94	10,60	10,24	9,70	9,33	8,78	8,20	7,46	~6,55	~5,4	~3,6	—	—	395
1,2,4-Триметилбензол	11,20	11,02	10,70	10,37	9,98	9,54	9,05	8,48	7,90	7,15	~6,1	~4,85	~2,5	—	—	381,2
1,3,5-Триметилбензол	11,21	11,02	10,58	10,32	9,90	9,42	8,87	8,14	7,57	~6,8	~5,75	~4,5	—	—	—	367,7
Фенол				11,7	11,42	11,10	10,65	10,08	9,42	8,64	7,75	6,72	5,35	3,3	—	419,2
Хлорбензол	9,66	9,32	9,23	8,90	8,54	8,10	7,60	7,06	6,42	5,69	4,47	3,05	—	—	—	359,2

Расчет производился сле- ющим образом. Для дан- го вещества, как правило биралось несколько, не ньше двух, стандартных ществ, причем таким об- зом, чтобы критическое вление одного из них іло несколько меньше, а ругого — несколько больше іачения критического давле- ия рассматриваемого веще- ва*. Затем на графике $_N = \varphi(L_M)$ через начало оординат и через точку координатами $(L_{н.т.к.})_M$, $L_{н.т.к.})_N$ проводилась прямая, о которой отсчитывались начения L_N, соответствую- ие значениям L_M при раз- ичных давлениях. Полученые величины усреднялись о всем стандартным веще- твам, после чего сглажива- ись по давлению ($\lg P$); ля тех веществ, для кото- ых была известна темпера- турная зависимость давления насыщенного пара (вплоть до критической точки), произ- водилось дополнительное сглаживание — по темпера- туре.

Можно ожидать, что ре- зультаты расчета (они приве- дены в табл. 2—5) для боль- шинства веществ достаточно удовлетворительны, так как значения L_N, вычисленные при условии, что $(P_{кр})_N$ не- сколько больше $(P_{кр})_M$, бу- дут при $P > 1$ *атм* несколь- ко меньше, а при $P < 1$ *атм* несколько больше фактиче- ских; наоборот, значения L_M, найденные при условии, что $(P_{кр})_N$ несколько меньше $(P_{кр})_M$, окажутся при $P < 1$ *атм* несколько больше, а при $P > 1$ *атм* несколько меньше действительных. (Оче-

* Для этого были использо- ваны предварительно составленные таблицы $L = \varphi(P)$ для всех веще- ств, для которых известны значе- ния L вплоть до критической точки.

Таблица 5

Приближенные значения теплот испарения L (*ккал/моль*) некоторых неорганических веществ

Вещество	Температура, °C															
	—140	—110	—80	—50	—20	10	25	40	70	100	130	160	190	220	250	$t_{кр}$
Аммиак				5,76	5,39	4,90	4,74	4,48	3,95	3,0	0,8	—	—	—	—	132,3
Бромистый водород			4,34	4,04	3,68	3,22	2,94	2,65	1,7	—	—	—	—	—	—	90,0
Дифтордихлорсилан		5,93	5,64	5,30	4,87	4,33	4,00	3,64	2,62	—	—	—	—	—	—	95,8
Дициан					5,58	5,10	4,82	4,52	3,75	2,60	—	—	—	—	—	126,6
Йодистый водород				5,03	4,75	4,41	4,21	3,99	3,46	2,81	1,82	—	—	—	—	150
Окись азота	3,32	2,99	2,50	1,36	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—93
	(—160)	(—140)	(—120)	(—100)												
Селенистый водород			5,49	5,19	4,84	4,41	4,17	3,91	3,28	2,42	0,8	—	—	—	—	138
Сернистый »			4,71	4,41	4,04	3,59	3,31	2,96	2,07	—	—	—	—	—	—	100,4
Тяжелая вода		10,85	10,70	10,55	10,25	9,92	9,56	9,45	8,67	8,08	7,42	6,61	5,64	~4,15	~0,2	370,9[1]
		(10)	(25)	(40)	(70)	(100)	(130)	(160)	(190)	(220)	(250)	(280)	(310)	(340)	(370)	
Трихлорфторсилан		7,05	6,88	6,66	6,35	5,95	5,70	5,46	4,92	4,24	3,28	1,3	—	—	—	165,3
Хлористый водород	4,14	3,91	3,66	3,44	2,93	2,33	1,91	1,27	—	—	—	—	—	—	—	51,4

[1] [48].

видно также, что по мере отдаления от точки $L_{н.т.к.}$ эти отклонения буд возрастать). Усреднение же значений L_N, найденных по нескольк стандартным веществам, приводит к известной компенсации указанн отклонений. Кроме того, введение в расчет нескольких стандартн веществ уменьшает влияние возможных неточностей в зависимости L P для них. Надежность описанного метода расчета и при низких давл ниях (порядка 1 *мм*) подтверждается также данными, приведенными табл. 6 ($\Delta_{ср} = 0{,}15$ *ккал*), из которой видно также, что в качестве опо ной точки можно пользоваться и значением $L_{298,16}$ (если известно знач ние $P_{298,16}$).

Следует отметить, что результаты расчета более чувствительны погрешности значений L (в частности, $L_{н.т.к.}$), чем к некоторому несовп дению в величинах $(P_{кр})_M$ и $(P_{кр})_N$ *.

Таблица 6

Сравнение для некоторых углеводородов экспериментальных значений $L_{298,16}$ (*ккал/моль*) с вычисленными по уравнению (7)

Вещество	$L_{298,16}$		Δ (рек.—выч.)
	рекоменд.	вычисл.	
Изопропилбензол	10,78 [51]	10,75	+0,03
1-Метил-2-этилбензол	11,40 [22]	11,16	+0,24
1-Метил-3-этилбензол	11,21 [22]	11,06	+0,15
1-Метил-4-этилбензол	11,14 [22]	10,96	+0,18
н-Нонан	11,099 [51]	11,12	—0,02
н-Пропилбензол	11,049 [51]	11,08	—0,03
1,2,3-триметилбензол	11,725 [51]	11,40	+0,32
1,2,4-триметилбензол	11,457 [51]	11,20	+0,26
1,3,5-триметилбензол	11,346 [51]	11,21	+0,14

Поэтому, хотя до настоящего времени не описаны методы, позволяющие с высокой точностью вычислять значения критических параметро для различных классов соединений, однако сравнительно небольшая чувствительность результатов расчета по уравнению (7) к незначительным погрешностям в величинах $P_{кр}$ позволяет распространить это уравнение примерно еще на 100 веществ (для которых в настоящее время известны или могут быть найдены надежные значения $L_{н.т.к.}$). Таким образом, если принять во внимание величины, приведенные в табл. 2 и 3, то можно говорить о возможности утроения существующего в настоящее время фонда данных по теплотам испарения различных веществ. В это число можно включить ряд соединений, экспериментальное изучение свойств

* В связи с этим укажем, что несколько большая (по сравнению с другими веществами) погрешность результатов расчета $L_{C_2H_5OH}$ (см. выше), по-видимому, обусловлена прежде всего незначительной точностью зависимости L_{CH_3Cl} от T; эту неточность за отсутствием соответствующих данных не удалось скомпенсировать введением другого стандартного вещества, для которого, так же как и для $CHCl$, наблюдалось бы неравенство $(P_{кр})_N < (P_{кр})_M$. Действительно, если $L_{C_2H_5OH}$ вычислить только по L_{HCOOCH_3}, то средняя погрешность расчета уменьшится с 0,23 до 0,09 *ккал* несмотря на то, что различие в значениях $(P_{кр})_{C_2H_5OH}$ и $(P_{кр})_{HCOOCH_3}$ (3,8 *атм*) больше, чем в значениях $(P_{кр})_{C_2H_5OH}$ и $(P_{кр})_{CH_3Cl}$ (2,9 *атм*).

Здесь стоит также заметить, что если соблюдается условие точного равенства критических давлений сопоставляемых веществ [что, как отмечалось, не является необходимым условием применения (7)], то будет соблюдаться равенство приведенных давлений насыщенного пара $\pi_N = \pi_M$. В этом случае описанный метод совпадает со способом расчета, предложенным для вычисления теплот испарения углеводородов (и спиртов) по теплотам испарения гексана ($\pi_M = \pi_{н\text{-}C_6H_{14}}$) [52]. Ясно, что в общем случае эти методы не тождественны, так как в равенстве $\pi_N = \pi_M$ не содержится условие $P_M = P_N$.

…орых представляется по тем или иным причинам затруднительным. …частности, можно оценить значения L соединений, отличающихся по …топному составу, для которых критические давления, как правило, б…зки, и значение свойств которых имеет большое значение.

Выводы

1. Описан приближенный метод расчета теплот испарения, являющийся о…им из примеров частного вида четвертого метода сравнительного рас…та различных свойств веществ.

2. Вычислены приближенные значения теплот испарения (вплоть до …итической точки) 101 вещества, в том числе 95 веществ, для которых …мпературная зависимость теплот испарения не изучена.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
20.IX.1956

ЛИТЕРАТУРА

. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, **32**, 306, 1958.
. J. R. Partington, An advanced treatise on physical chemistry, vol. II, L., 1951.
. М. Х. Карапетьянц, Теплоты испарения низших углеводородов C_1—C_4. Справочник «Физико-химические свойства индивидуальных углеводородв», вып. 4, под ред. М. Д. Тиличеева, гл. XII, Гостоптехиздат, 1952.
. П. Л Чу и С. С. Чин, Журн. физ. химии, **25**, 102, 1951; А. Ф. Фролов, Журн. физ. химии, **29**, 585, 1955; Л. Д. Воляк, Журн. физ. химии, **30**, 2244, 1956.
5. Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, Hw II, 1469, 1583, 1923. Eg. **I**, 804, 861, 1927; Eg. **IIb**, 1483, 1931; Eg **IIIc**, 2705, 1935—1936.
6. Техническая энциклопедия, Справочник физических, химических и технологических величин, **7**, 328, 331, 1931.
7. Справочник химика, т. 1, Госхимиздат, 1951.
8. Handbook of chemistry and physics, 33 ed, 1951.
9. Справочник по разделению газовых смесей, Госхимиздат, 1953.
0. Д. И. Журавлев, Журн. физ. химии, **10**, 325, 1937; В. Шугаев (по работе Журавлева, Кострова и Дергачева), Новости техники, № 11, 48, 1938.
1. L. Riedel, Zs. gesam. Kälte — Ind., **48**, 9, 1941.
2. H. G. Tanner, A. F. Benning a. W. F. Mathewson, Ind. Eng. Chem. Ind. Ed., **31**, 878, 1939.
3. R. Plank u. G. Seger, Zs. Gesam. Kälte — Ind., **46**, 41, 1939; Bull. Intern. Inst. Refrig., № 6, 137—1 (II), 1939.
4. A. F. Benning a. R. C. McHarness, Ind. Eng. Chem., Ind. Ed., **32**, 814, 1940.
5. A. F. Benning a. R. C. McHarness, Ind. Eng. Chem. Ind. Ed., **32**, 497, 698, 1940.
6. L. Riedel, Zs. gasem. Kalte-Ind., **45**, 221, 1938; Bull. Intern. Inst. Refrig., **20**, B3—1—10, 1939.
7. H. J. Hoge, Journ. Research Natl. Bur. Standards, **34**, 281, 1945.
8. М. Х. Карапетьянц, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, **14**, 3, 1951.
9. L. J. O'Brien a. W. J. Alford, Ind. Eng. Chem., **43**, 3, 1951.
0. W. H. Mears, R. H. Stahl, S. R. Orfeo, R. C. Shair, L. F. Kells, W. Thomson a. H. McCann, Ind. Eng. Chem., **47**, 1449, 1955.
1. J. Timmermans, Physico-chemical constants of pure organic compounds, Elsevior Publish Comp., Inc., N. Y., Amst., L., Bruss., 1950.
2. Selected values of physical and thermodynamic properties of hudrocarbons and related compounds by F. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, B. M. Braun, G. C. Pimentel, Carnegie Press, Pittesbourgh, 1953.
3. Selected values of chemical thermodynamic properties by F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Ewans, S. Levine a. J. Jaffe, Natl. Bur. Stand., Circ. 500, Washington, 1952.
4. М. Х. Карапетьянц и М. Л. Карапетьянц, Теплоты испарения углеводордов C_5—C_8. Справочник «Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов», вып. 5, под ред. М. Д. Тиличеева, гл. XVI, Гостоптехиздат, 1954.
5. М. Вукалович. Термодинамические свойства воды и водяного пара, Машгиз, 1950.
6. F. Cramer, Chem.—Ing.—Techn., **27**, 484, 1955.

27. М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, 2-е. Госх издат, 1953.
28. М. Х. Карапетьянц, Журн. прикл. химии, **26**, 432, 1953.
29. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, **29**, 1328, 1955.
30. K. A. Kobe a. R. E. Lynn, Chem. Revs., **52**, 117, 1953.
31. Д. Р. Стэлл, Таблицы давления паров индивидуальных веществ, ИЛ, 194(
32. Chem. Abstr., **45**, 1705, 1951.
33. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, **30**, 2218, 1956.
34. R. Singh, L. W. Schmitt, Journ. Chem. Phys., **23**, 1370, 1955.
35. J. C. M. Li a. K. S. Pitzer, Journ. Amer. Chem. Soc., **78**, 1077, 1956.
36. H. E. Clements, K. V. Wise a. S. E. J. Johnsen, Journ. Amer. Ch(Soc., **75**, 1593, 1953.
37. E. Schröer, Zs. phys. Chem., **B49**, 271, 1941.
38. K. S. Pitzer a. W. D. Gwinn, Journ. Amer. Chem. Soc., **63**, 3313, 19
39. C. J. Walters a. J. M. Smith, Chem. Eng. Progr., **48**, 337, 1952.
40. G. D. Oliver, J. W. Grisard, a. C. W. Canningham, Journ. Am Chem. Soc., **73**, 5719, 1951.
41. K. V. Wiese, Journ. Amer. Chem. Soc., **76**, 3094, 1954.
42. D. L. Fiske, Refrig. Eng. **57**, 336, 1949.
43. D. R. Llewellen, Journ. Chem. Soc., **1953**, 28; Havliček, Zs. Naturforsch. 1: 99, 1956.
44. D. G. Oliver, H. T. Milton a. J. W. Grisard, Journ. Amer. Chem. So **75**, 2827, 1953.
45. E. R. Grilly, Journ. Amer. Chem. Soc., **73**, 843, 1951.
46. A. C. Jenkins a. C. M. Birdsall, Journ. Chem. Phys., **20**, 1158, 1952.
47. A. M. Clark, A. H. Cockett a. H. S. Eisner, Proc. Roy. Soc. (L), **A2(** 408, 1951.
48. D. G. Oliver, J. M. Grisard, Journ. Amer. Chem. Soc., **78**, 561, 1956.
49. A. S. Friedman, D. White a. H. L. Johnston, Journ. Chem. Phy: **19**, 126, 1951.
50. М. Д. Тиличеев, Давление насыщенных паров углеводородов C_9—C_{40}. Спр вочник «Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов», вып. под ред. М. Д. Тиличеева, глава XIII, Гостоптехиздат, 1952.
51. N. S. Osborne a. D. C. Ginnings, Journ. Research Natl. Bur. Standard **39**, 453, 1947.
52. B. Maxwell, Ind. Eng. Chem., Ind. Ed., **34**, 590, 1942.

THE HEATS OF VAPORIZATION OF SOME SUBSTANCES

M. Kh. Karapet'yants (Moscow)

Summary

A method has been described for the approximate calculation of the heats of vap(rization of pure liquids that is a particular illustration of a previously reported metho for the comparative calculation of various properties of substances (see e. g. M. Kl Karanet' yants, Zh. Fiz. Khim., 1958, **32**, 306 On the Application of One of the Compa rative Calculation Methods to Single Component Dual Phase Systems). With the aid o the linear equation $L_N = AL_M$ in which the L values of the substances M and N are for the same saturated vapor pressures of these substances, the approximate value of L (up to the critical point) have been calculated for 101 substances, among whicl 95 have been with unknown temperature dependencies for the heats of vaporization

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXII 1958 № 3

…МОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЯХ ДЛЯ СРАВНИТЕЛЬНОЙ ОЦЕНКИ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ЕСТЕСТВЕННЫХ ПЛЕНОК НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ. II

Н. А. Запольская

Вопросам изучения пассивности металлов в жидких средах посвящено …чительное число исследований, и в настоящее время, по-видимому, …яется общепризнанным, что пассивное состояние обусловлено наличием … металлах защитных пленок, предохраняющих, в известной мере, металл … воздействия агрессивной среды.

В ранних работах [1, 2] выдающегося исследователя в этой области, акад. В. А. Ки…ковского, на основании электрохимических измерений, была показана связь пас…ного состояния железа и магния с наличием на поверхности этих металлов пленок.

За последние 30 лет пленки на металлах были обнаружены прямыми опытами изо…ции, а также при помощи электронографического и электрономикроскопического …одов исследования.

При изучении мотоэлектрического явления В. А. Кистяковским было высказано …едположение о решающей роли пленок при возникновении «мотоэлектрических …фектов» — своеобразной гальванической пары из покоящегося и движущегося элек…одов, из одного и того же металла.

В наших работах [3, 4], посвященных изучению этого явления, уда…сь установить на основании большого экспериментального материала …вестную связь между коррозионным поведением металла и величиной …тоэлектрических эффектов. [Опыты проводились с Fe, Ni, Co, Al, Zn, … и некоторыми сортами сталей в растворах, содержащих окислители …$_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $(NH_4)_2S_2O_8$.

Мы установили, что в тех случаях, когда для электродов (неподвиж…ого и вращающегося), погруженных в какой-либо раствор, наступало …ссивное состояние (характеризующееся обычно положительными зна…ниями электродных потенциалов, а также отсутствием потери от корро…и), мотоэлектрический эффект, т. е. разница в потенциалах электродов …ла едва заметной и могла быть измерена лишь в схемах высокой чувст…ительности. В этих условиях усиленный вследствие перемешивания под…од окислителя к покрытому пленкой инертному металлу почти не вызы…ает изменения потенциала для движущегося электрода, и величина …отоэлектрического эффекта мала (0,01—0,0001 mV).

Между тем для корродирующего металла, благодаря усилению депо…яризующего действия окислителя или удалению ионов металла при …движге электрода, мотоэлектрический эффект может достигать величины …00 mV и выше (в отдельных случаях). Таким образом удалось показать, …то пассивное состояние металла в растворах, содержащих окислители, …ожно устанавливать при помощи весьма простого способа — измерения …отоэлектрических эффектов.

Изучение этого явления для ряда металлов в растворах, как щелочных, …ак и кислых, не содержащих добавок окислителей, позволило, в свою …черёдь, установить определенную связь между величиной эффектов и …особностью естественных пленок на металлах противостоять воздей…твию жидких сред.

В этом отношении представляется интересным сопоставление наших …анных с результатами, приведенными в работе Г. Б. Кларк и Г. В. Аки-

мова [5]. Авторами было найдено, что сдвиг потенциала при зачис электрода сильно колеблется в зависимости от защитных свойств пле на металлах в тех или иных средах. Ими наблюдалось резкое разбла раживание потенциала (на 500—1000 mV) для одних металлов и по полная неизменяемость потенциала для других. Авторами было изуч более 20 металлов в 0,1 N растворах NaCl, HCl, HNO_3, NaOH.

При рассмотрении значений мотоэлектрических эффектов, устав ленных нами для ряда металлов в тех же растворах, оказалось (за нем гими исключениями, о которых будет сказано в дальнейшем), что в с час заметного разблагораживания электродных потенциалов при за стке, указывающего на наличие на металлах защитных пленок, мотоэле рический эффект имеет очень малую величину (0,1—0,001 mV). Меж тем при неизменяемости потенциала под влиянием зачистки или при с щении потенциала к более положительным значениям, мотоэлектри ский эффект имеет значительную величину, в отдельных случаях дос гающую 100 mV и более.

Приведем ряд данных, подтверждающих эти соотношения. Извест что разбавленные растворы NaCl, вызывая коррозию железа, не действу заметным образом на никель, и в соответствии с этим мотоэлектрическ эффект для железа в 0,1 N NaCl достигает величины 25—30 mV (в эт условиях изменение потенциала при зачистке равно —0,060 V). Для н келя же, для которого зачистка приводит к разблагораживанию пот циала на 0,3 V, величина мотоэлектрического эффекта выражается в тых долях милливольта. Кобальт в этом отношении занимает промежут ное положение.

Различное поведение магния и алюминия в растворах NaCl также св зано с различием в защитных свойствах естественных пленок на эт металлах. Ввиду наличия устойчивой пленки на Al в 3% NaCl, обусла ливающей разблагораживание потенциала при зачистке на 0,65 V, н блюдается и очень слабо выраженный мотоэлектрический эффект, меж тем как для Mg, обнаруживающего изменение потенциала лишь —0,099 V, «отрицательный»* мотоэлектрический эффект дает величи 45—50 mV, заметно уменьшающуюся, однако, со временем.

Н. Д. Томашовым [6] отмечалось уменьшение скорости растворен магния в 3% NaCl со временем пребывания его в растворе. Значительн уменьшение мотоэлектрического эффекта является, в свою очередь, ук занием на постепенное пассивирование Mg, связанное, очевидно, с заме лением анодного процесса.

Наблюденное нами изменение мотоэлектрического эффекта для цин в 3% NaCl с 30 до 1—2 mV (за 14 суток) также является следстви постепенного образования на поверхности цинковых электродов осад в виде пленки, состоящей в основном из гидрата окиси цинка.

Очень слабо выраженный мотоэлектрический эффект для олова и с ребра в соответствии с разблагораживанием потенциала при зачист (на 0,2 V) указывает на коррозионную стойкость этих металлов в раств рах NaCl.

При сопоставлении результатов измерений мотоэлектрических эф фектов в растворах кислот (0,1 N HCl, 0,1 N HNO_3) также удается уст новить соответствие между величиной наблюдающихся эффектов и кор розионным поведением металлов. Например, для металлов группы желез значительная величина мотоэлектрического эффекта в разведенных азо ной и соляной кислотах (более 100 mV) связана с коррозионной акти ностью Fe, Ni, Co, в этих средах. Между тем для тантала, известног своей исключительной стойкостью по отношению даже к концентрирова ным растворам кислот (HCl и HNO_3), связанной, по-видимому, не тольк с наличием устойчивой пленки, а также и с резко выраженной для та

* Движущийся электрод является анодом по отношению к неподвижному.

замедленностью перехода в этих условиях в ионное состояние, мото-
трический эффект практически не может быть измерен.
лабо выраженный эффект для серебра в 0,1 N растворе HCl обуслов-
наличием защитной пленки из AgCl.
Представляет интерес сопоставление поведения алюминия в азотной
ляной кислотах. При одной и той же величине изменения потенциала
зачистке* в 0,1 N растворе HCl (—0,42 V) и в 0,1 N растворе HNO_3
,419 V) величины мотоэлектрических эффектов оказываются весьма
личными. В азотной кислоте мотоэлектрический эффект, выражаю-
ся в десятых долях милливольта, мало увеличивается со временем,
ляной же кислоте эффект, от небольших значений вначале, достигает
з 30—40 мин. величины 100 mV.
При погружении алюминиевых** электродов в азотную кислоту есте-
нная пленка, по-видимому, постепенно упрочняется, увеличивается
плошность, благодаря чему электроды становятся более инертными.
том случае деполяризующее действие HNO_3 проявляется слабо и ве-
ина мотоэлектрического эффекта мала. Г. Б. Кларк также наблюдала,
вращение электрода вызывает весьма малое изменение потенциала,
о на +0,003 mV.
В соляной же кислоте в результате активирующего действия иона
ра (при низком значении pH) пленка на алюминиевых электродах,
видно, довольно быстро разрыхляется и коррозионная активность алю-
ия возрастает; в связи с этим мотоэлектрический эффект достигает
чительной величины. Наблюдаемое Г. Б. Кларк изменение потенциала
миния в 0,1 N HCl при вращении через 5 мин. после погружения
раствор достигает величины +0,030 V.
Интересно рассмотреть результаты, полученные для кадмия в 0,1 N
O_3. При очень малом, согласно данным Г. Б. Кларк (на +0,0026 V),
благораживании потенциала в результате зачистки и потери от кор-
ии (0,36 *мг/см*^{2} в сутки), наблюдаемой нами, возникает очень незначи-
ьный по величине и неустойчивый по знаку мотоэлектрический эф-
т. Возможно, что такое своеобразное поведение связано с особенно-
ми механизма растворения Cd в HNO_3. Высказанное Радовлеви-
[7] предположение об одновременном протекании двух реакций:

$$Cd + 2H^+ \rightarrow Cd^{2+} + H_2,$$
$$Cd + HNO_3 \rightarrow CdO + HNO_2,$$

звестной мере объясняет неустойчивость знака мотоэлектрического
фекта для кадмия в азотной кислоте.
Что касается поведения металлов в растворах щелочей (1, 0,1 N),
так же, как и в случае кислот, оказалось возможным обнаружить
тветствие между величиной мотоэлектрических эффектов и коррозион-
м поведением металлов.
Для железа, никеля, кобальта возникновение в 0,1 N NaOH хорошо
щищающих пленок (зачистка электрода вызывает разблагоражива-
е потенциала для металлов этой группы на величину порядка 0,5 V)
тверждается также и малой величиной мотоэлектрических эффектов.
В случае Mg слабо выраженный мотоэлектрический эффект связан
бразованием в 0,1 N NaOH пассивирующей пленки. Разблагоражи-
ние потенциала при зачистке составляло 0,36 V.
Различная растворимость Zn и Cd в щелочах находит отражение и
и измерении мотоэлектрических эффектов. Для цинка величина эф-

* Зачистка в опытах Г. Б. Кларк производилась через 10 мин. после погружения
ктродов в раствор.
** Согласно литературным данным процесс коррозии алюминия в азотной кис-
е сильно зависит от чистоты металла.

фекта составляет 32—35 mV (изменение потенциала в результате зачи равно +0,07 V), в то время как для кадмия мотоэлектрический эф выражен очень слабо, в десятых долях милливольта (разблагоражива потенциала при зачистке составляет около 0,2 V).

Значительная растворимость олова и свинца в щелочах также в ляется при измерении мотоэлектрических эффектов. Величина эффекта Sn и Pb в 0,1 *N* NaOH достигает 20—30 mV.

Малая величина мотоэлектрических эффектов для меди и серебра менение потенциала при зачистке составляет значительную велич —0,22 и —0,23 V) связана с возникновением в 0,1 *N* растворе N защитных пленок.

Представляет интерес поведение алюминия в растворах щелочей. наблюдающемся интенсивном растворении алюминиевых электро т. е. в отсутствие защитных пленок, изменение потенциала при зачи составляло +0,004 V, величина мотоэлектрического эффекта очень значительна, всего лишь 1—2 mV. Для более концентрированных творов NaOH, величина эффекта выражается в десятых долях милливол Наоборот, в разведенных растворах NaOH (0,01, 0,001 *N*) величина м электрического эффекта составляет 10—15 mV.

Сделанные нами наблюдения дают возможность предполагать, в концентрированных растворах щелочей растворение алюминия пр ходит не за счет электрохимических процессов, а чисто химическим пу На эту возможность указывали ранее и другие авторы [8].

Выводы

В работе показано, что на основе мотоэлектрических измерений мо осуществляться сравнительная оценка защитных свойств естествен пленок на металлах в растворах NaCl, HCl, HNO_3, NaOH.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
21.IX.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кистяковский, Электрохимические реакции и электродные пс циалы некоторых металлов, Монография, Издание Политехн. ин-та, С. Пе бург, 1910.
2. В. А. Кистяковский, ЖРФ-ХО, **391**, 1445, 1907.
3. Н. А. Запольская, Журн. физ. химии, **25**, 352, 1951.
4. Н. А. Запольская, Журн. физ. химии, **32**, 000, 1958.
5. Г. Б. Кларк и Г. В. Акимов, Труды II конф. по коррозии металлов, 1 стр. 43.
6. Н. Д. Томашов, Зав. лабор., **17**, 10, 1207, 1951.
7. Радовлевич, Bull. Soc. chim. Belgrade, **15**, 81, 1950.
8. M. Centnerszwer u. W. Zablocki, Zs. Phys. Chem., **122**, 456, 192

ON THE USE OF MOTOELECTRIC MEASUREMENTS FOR THE COMPARATIV ESTIMATION OF THE PROTECTIVE PROPERTIES OF THE NATURAL FILM OF SOME METALS. II

***N. A. Zapol'skaya** (Moscow)*

Summary

It has been concluded, that on the basis of motoelectric measurements a compara estimation may be made of the protective properties of natural films on some me in NaCL, HCl, HNO_3, NaOH solutions.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 3

ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ РАСТВОРОВ ХЛОРИТА И ДВУОКИСИ ХЛОРА

И. Е. Флис

Окислительная способность является основным свойством хлоритов и окиси хлора. За последнее время эти вещества стали широко применяться в качестве окислителей в целлюлозно-бумажной и текстильной промышленности. Несмотря на это окислительные потенциалы этих веществ растворах еще мало изучены.

Так же как и для гипохлоритов, окислительный потенциал хлоритов и двуокиси хлора в сильной степени зависит от активности ионов водорода. Это показано в [1], приведены результаты измерений потенциалов в растворе хлорита в интервале значений pH 2—11.

Другие опубликованные данные [2—4] об окислительных потенциалах этих веществ не являются результатом систематического исследования, за исключением работы Голста [5], где описаны результаты измерений потенциала в растворах, содержащих смесь хлорита и двуокси хлора со значением pH, равным 4,5 и 6,8 при 20°С. Из этих данных Голст вычислил нормальный потенциал равновесия

$$ClO_{2\,раств} + e^- \rightleftarrows ClO_2^- \tag{1}$$

получил при этом среднюю величину, равную 0,95 V. Так как Голст не приводит точных доказательств обратимости измеренных им потенцалов и не анализирует содержания хлорита (ClO_2^-) (ClO_2^-) и двуокиси хлора в растворе в момент измерения потенциал то вопрос о достоверности полученных им результатов остается открытым.

Мы провели исследование обратимости измеряемых потенциалов в растворах двуокиси хлора и хлоритов и на этом основании проверили величину нормального потенциала равновесия (1).

В настоящей работе излагаются полученные при этом результаты.

Экспериментальная часть

Растворы двуокиси хлора были приготовлены из химически чистого хлората калия путем взаимодействия его с серной и щавелевой кислотами:

$$2KClO_3 + H_2C_2O_4 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows 2ClO_2 + 2KHSO_4 + 2CO_2 + 2H_2O. \tag{2}$$

Для очистки от примесей углекислого газа и, возможно, хлора двуокись хлора при получении вначале подвергалась сжижению. Исходные растворы были получены растворением испаряющейся двуокиси хлора в дважды перегнанной воде.

Растворы хлоритов получены взаимодействием двуокиси хлора с определенным количеством перекиси натрия:

$$2ClO_2 + HO_2^- + OH^- \rightleftarrows 2ClO_2^- + H_2O + O_2. \tag{3}$$

Эти растворы содержали некоторое количество щелочи, а также соды. Они не содержали хлоридов, что свидетельствует об отсутствии хлора в исходных растворах двуокиси хлора*. Растворы хранились в склянках с притертыми пробками в темноте.

Окислительные потенциалы растворов хлорита и двуокиси хлора при разных значениях pH. Все измерения потенциалов выполнены при 25 ± 0,5° в воздушном термостате. В опытах применены электроды из платины и золота. Потенциалы измерены при помощи потенциометра

* О методах анализа растворов хлорита и двуокиси хлора см. [7—9].

системы Рапса с точностью до 1 mV. Измерения pH выполнены при помощи сте ного электрода и лампового потенциометра. Точность величин колеблется в пре ±0,03—0,05 единиц pH.

Опыты проводились следующим образом: в стаканчик, изолированный от ствия света, был налит определенный объем исходного раствора хлорита или двуо хлора. Стаканчик плотно закрывался пробкой, в которой были укреплены элект и соединительная трубочка, наполненная хлористым калием в агаровом студне. канчик для титрования вместе с бюреткой и насыщенным каломельным электр помещались в термостат. Параллельно с потенциометрическими измерениями в опытов производились анализы растворов.

На рис. 1 представлены кривые, иллюстрирующие изменение оки тельного потенциала на гладком платиновом электроде с изменением в растворе хлорита по мере его подкисления серной кислотой (крива и в растворе двуокиси хлора при добавлении к нему раствора ед натра (кривая *2*).

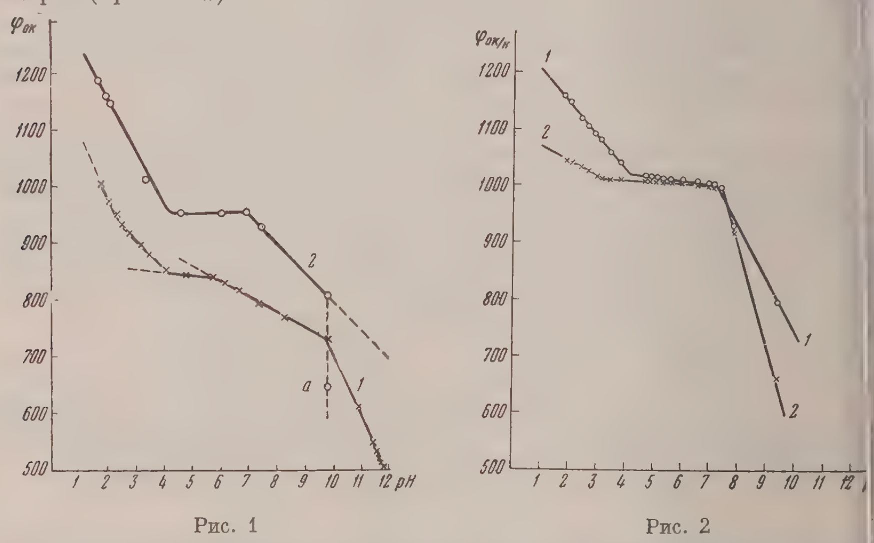


Рис. 1. Зависимость окислительного* потенциала в растворе хлорита и двуок хлора от pH. *1* — раствор хлорита при подкислении; *2* — раствор двуокиси хл при подщелачивании

Рис. 2. Окислительные потенциалы в растворе двуокиси хлора; *1* — измеренны платиновом электроде и *2* — на золотом электроде

Концентрация хлорита в начале опыта составляла 0,535 *гр-экв* Для придания раствору буферных свойств к нему добавлялось некотор количество соды с таким расчетом, чтобы концентрация карбоната в н была равна 0,01 *г-экв/л*. Начальное значение pH этого раствора бы равно 11,8. Концентрация двуокиси хлора в исходном растворе бы равна 0,335 *г-экв/л*, pH его равен 1,77. Анализом установлено, что в нача опыта раствор содержал только ClO_2.

В опытах контролировалось изменение концентрации общего активного хлор и изучалось накопление ClO_2 в растворе хлорита по мере его подкисления, а так появление и изменение количества хлорита в растворе двуокиси хлора по мере пов шения pH. Следует прежде всего отметить, что подкисление раствора хлорита провождается значительным уменьшением концентрации общего активного хло которое происходит наряду с увеличением относительных количеств двуокиси хло в нем. То же наблюдается и при подщелачивании раствора ClO_2, наряду с одновреме ным увеличением относительных количеств хлорита. Так, например, в течение опы длившегося около 12 час., при изменении pH раствора хлорита от 11,8 до 1,8 соде жание активного хлора в нем уменьшилось приблизительно на 45%. За такой же пр

* Сумма эквивалентов ClO_2 и ClO_2^-.

...о промежуток времени при изменении pH раствора двуокиси хлора от 1,77 ...77 количество активного хлора в нем уменьшилось почти на 70%. Из этого сле... ..., что в обеих системах имеет место разложение, связанное в значительной мере ...имодействием хлорита и двуокиси хлора. Поэтому, необходимо точно устанавли... путем анализа концентрации ClO_2 и ClO^-_2, отвечающие данной измеряемой ве...ине потенциала.

Наблюдения показали, что появление поддающихся анализу количе... хлорита в изучавшихся нами растворах двуокиси хлора имеет место ... величинах $pH > 4$.

Так, при pH, равном 5,03, система содержала к моменту определения потенциала ...ю 25% хлорита (по окислительным эквивалентам). В конце опыта, при pH, рав... 9,77, в растворе находилось 55% хлорита. Через сутки раствор совершенно обес...ился и уже практически не содержал двуокиси хлора. При этом величина потен...иа значительно снизилась*. Эти изменения, по-видимому, связаны как с взаимо...ствием двуокиси хлора и хлорита, например:

$$5ClO_2 + 2ClO_2^- + H_2O \rightarrow 5ClO_3^- + 2H^+ + 2Cl^-, \quad (4)$$

...и с реакцией разложения двуокиси хлора при действии щелочи:

$$2ClO_2 + 2OH^- \rightarrow ClO_2^- + ClO_3^- + H_2O. \quad (5)$$

... реакции термодинамически вполне вероятны.

Появление заметных количеств двуокиси хлора в растворе хлорита ...ло замечено при значениях $pH < 6,5$. При этом цвет раствора делается ...еным. Аналитически установлено, что при pH, равном 4,8, содержа...е ClO_2 составляет приблизительно 10%, а в интервале pH, равном 3—2, ...ичество двуокиси хлора возрастает до 30%.

Кривые *1* и *2* рис. 1 некоторым образом сходны. Это понятно, ибо ...боих случаях системы содержат одни и те же вещества: хлорит и дву...ись хлора, присутствие которых в первую очередь и влияет на окисли...ьный потенциал. На обеих кривых мы видим участок, на протяжении ...орого окислительный потенциал сравнительно мало измняется с из...нением pH. Когда мы имеем дело с исходным раствором двуокиси хлора, ... участок этот находится в интервале pH, равном приблизительно 4,5— ...в растворе хлорита он находится при значениях pH, лежащих между ...и 6. Из вышеизложенного следует, что в этих интервалах pH изученные ...стемы содержат заметные количества как хлорита, так и двуокиси хлора. ...ло замечено, что на этих участках потенциал устанавливается относи...льно быстрее, чем в более кислой и, в особенности, в щелочной среде. ...е это позволяет сделать предположение, что здесь мы имеем дело с ...вновесием (1).

Необходимо было провести специальные исследования для установле...я обратимости измеренных нами потенциалов. Результаты их излага...ся далее.

Об обратимости окислительных потенциа...ов в растворах хлорита и двуокиси хлора. ...ратимая окислительно-восстановительная система, как известно, дол...на удовлетворять следующим двум условиям [10]: 1) потенциал ее ... должен зависеть от материала и состояния поверхности электрода и ... реакции окисления-восстановления на электроде должны протекать ...з электрохимической поляризации.

Для проверки наличия первого условия были измерены потенциалы ... одном и том же растворе двумя инертными электродами: платиновым и ...лотым. На рис. 2 показаны кривые зависимости потенциала от pH в рас...воре двуокиси хлора по мере его подщелачивания. Кривая *1* вычерчена

* Значению потенциала этого раствора отвечает точка *a* на кривой *2*.

на основе измерений потенциала на платиновом электроде, а крива относится к опытам с электродом из золотой пластинки. Рассматри кривые на рис. 2, можно сделать заключение, что потенциалы обоих эл родов практически одинаковы в интервале pH, равном 4,5—7,5. В то время при других значениях pH величины потенциалов на платинов золотом электродах значительно отличаются. Отсюда следует, что пер условие обратимости в изучаемых нами системах соблюдается лишь в шеуказанном интервале pH.

Наличие второго условия обратимости было проверено проведен опытов поляризации платинового электрода в растворах хлоритов с р личным значением pH*. Опыты выполн при 20°C без специального перемеши ния раствора.

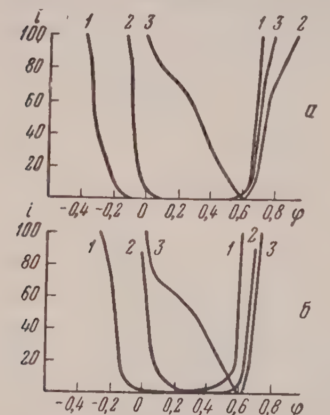


Рис. 3. Кривая поляризации платинового электрода в растворе хлорита при разных pH: *а* — гладкий Pt-электрод; *б* — платинированный Pt-электрод; *1* — pH = 12; *2* — pH = 9,2; *3* — pH = 6,3

На рис. 3 даны кривые анодной и кат ной поляризации платиновых электрод растворах хлорита натрия 0,017 *N*, значениях pH, равных 12; 9,2 и 6,3.

Из анализа кривых, представленных рис. 3, можно сделать заключение, чт растворах хлорита со значениями pH =1 9,2, электрохимические процессы связ со значительным перенапряжением. В же время перенапряжение в растворе, которого равен 6,3, незначительно.

Из приведенных на рис. 2 данных вид что окислительные потенциалы в раство с pH, равным 6,29, одинаковы для об электродов. Поэтому второе условие об тимости для растворов хлорита соблюда ся лишь при pH, равном 6,29, т.е. там где выполняется первое условие.

Если, наконец, верно высказанное пр положение, что потенциал системы оп деляется равновесием (1), то величина его может быть вычисл по термодинамической формуле:

$$\varphi_{ок} = \varphi^0_{ClO_2/ClO_2^-} + \vartheta \lg \frac{a_{ClO_2}}{a_{ClO_2^-}}.$$

При этом величина $\varphi^0_{ClO_2/ClO_2^-}$ должна оставаться постоянной.

Потенциалы системы, содержащей хлорит и двуоки хлора, при pH, равном 4—7, и нормальный потенци равновесия $ClO_{2\,раств} + e \rightleftarrows ClO_2^-$ при 25°. В таблице приведе результаты выполненных опытов **. Величины окислительных потенциа. получены при помощи гладкого платинового электрода. В каждом отде ном опыте измерение потенциала сопровождалось анализом содержа ClO_2 и ClO_2^- в растворе. В таблице приведены также значения измер ных потенциалов, величины pH растворов, концентрации двуокиси хл и хлорита, активность хлорита и вычисленные величины нормальн потенциалов. Активность хлорита вычислялась с учетом ионной си раствора по известной формуле Дебая и Гюккеля. Величина $\varphi^0_{ClO_2/C}$ получена при подстановке в формулу (6) вычисленных величин активн тей хлорита, а $\varphi^{0'}_{ClO_2/ClO_2^-}$ — нормальный потенциал, полученный, исходя отношения концентраций. В обоих случаях в формуле (6) взя концентрации двуокиси хлора.

---

* Опыты выполнены Ж. Л. Верт.

** Часть опытов выполнена Н. В. Троицкой.

редние величины $\varphi^0_{ClO_2/ClO_2^-}$ равны 0,934 V, а $\varphi^{0\prime}_{ClO_2/ClO_2^-} = 0,940$ V. ое отличие этих величин, по-видимому, объясняется главным азом тем, что опыты проведены в разбавленных растворах при малых ных силах, где концентрации и активности участников равновесия мало ичаются друг от друга.

Найденные нами значения нормальных потенциалов равновесия (1) зки к величинам, полученным Голстом.

которые стандартные термодинамические величины двуокиси хлора в растворе

В термодинамических таблицах [11,6] отсутствуют данные о величи стандартных изобарных потенциалов образования ClO_2 в растворе п энтропии ее. Полученные нами величины нормальных потенциалов новесия $ClO_{2\,раств} + e^- \rightleftarrows ClO_2^-$ в сочетании с другими известными стан тными величинами дают возможность рассчитать обе вышеназванные ичины.

Практическое постоянство $\varphi^0_{ClO_2/ClO_2^-}$ свидетельствует о том, что потен лы действительно обратимы и определяются равновесием (1).

Результаты опытов по определению нормального потенциала равновесия $ClO_{2\,раств} + e \rightleftarrows ClO_2^-$ при 25°

pH твора	c_{ClO_2}, *моль/л*	$c_{ClO_2^-}$, *моль/л*	$a_{ClO_2^-}$	φ_{ok}, V	$\varphi^0 ClO_2/ClO_2^-$, V	$\varphi^{0\prime} ClO_2/ClO_2^-$, V
,22	0,00210	0,02765	0,0222	0,873	0,936	0,941
,83	0,00714	0,04950	0,0385	0,888	0,931	0,938
,83	0,01666	0,04617	0,0363	0,913	0,932	0,939
,83	0,02618	0,04284	0,0339	0,929	0,935	0,941
,95	0,00310	0,01910	0,0162	0,890	0,933	0,938
,00	0,02618	0,07048	0,0532	0,913	0,931	0,938
,00	0,02142	0,10377	0,0747	0,901	0,933	0,944
,43	0,01078	0,04308	0,0336	0,917	0,933	0,940
,43	0,02856	0,04046	0,0318	0,931	0,936	0,940
,43	0,02856	0,06331	0,0475	0,917	0,931	0,938
,43	0,02499	0,08639	0,0622	0,907	0,932	0,939
,56	0,00240	0,02750	0,0220	0,881	0,938	0,943
,73	0,00450	0,01520	0,0129	0,908	0,935	0,945
,23	0,00560	0,02776	0,0222	0,901	0,936	0,941
7,11	0,00200	0,01370	0,0116	0,833	0,938	0,942
					$\bar{\varphi}^0 = 0,934 \pm 0,002$	$\bar{\varphi}^{0\prime} = 0,940 \pm 0,002$

Вычисление $\Delta Z^0_{ClO_{2\,раств}}$. Для равновесия (1) величина $\Delta Z^0_{(1)}$ равна

$$\Delta Z^0_{(1)} = \frac{-0,934 \cdot 96494}{4,184 \cdot 1000} = -21,54 \text{ ккал/моль.}$$

спользовавшись следующими величинами, найденными нами из опыта $Z^0_{ClO_2^-} = 4,04$ *ккал/г-ион*; $\Delta Z^0_{ClO_{2\,г}} = 27,49$ *ккал/моль*, получим стандартное менение изобарного потенциала равновесия:

$$ClO_{2\,г} + e^- \rightleftarrows ClO_2^-. \ (7) \quad \Delta Z^0_{(7)} = -23,45 \text{ ккал/моль.}$$

Комбинируя (1) и (7), получим

$$ClO_{2\,г} \rightleftarrows ClO_{2\,раств},$$

для которого $\Delta Z^0_{(8)} = -1{,}94$. Отсюда

$$\Delta Z^0_{ClO_{2\,раств}} = 27{,}49 - 1{,}94 = 25{,}55 \text{ ккал/моль}.$$

Энтропия ClO_2 в растворе. Равновесие

$$^1/_2\, Cl_{2\,г} + O_{2\,г} + {}^1/_2\, H_{2\,г} \rightleftarrows ClO_{2\,раств} + H^+ + e^-,$$

для которого надо вычислить $\Delta S^0_{(9)}$, получается комбинированием рав[...]весий:

$$^1/_2\, Cl_{2\,г} + O_{2\,г} \rightleftarrows ClO_{2\,раств} \quad (\ldots$$

и

$$^1/_2\, H_{2\,г} \rightleftarrows H^+ + e^-. \quad (\ldots$$

$$\Delta S^0_{(10)} = \frac{-\Delta Z^0_{ClO_{2\,раств}} + \Delta H^0_{ClO_{2\,раств}}}{298{,}2}.$$

По нашим данным величина $\Delta H^0_{ClO_{2\,раств}} = 16{,}1$ *ккал/моль* и

$$\Delta S^0_{(10)} = -\frac{-25550 + 16100}{298{,}2} = -31{,}5 \text{ э. е.};$$

$$\Delta S^0_{(11)} = 16.1 \text{ э. е. [11]}.$$

Отсюда

$$\Delta S^0_{(9)} = -(31{,}5 + 16{,}1) = -47{,}6 \text{ э. е.}$$

Так как $^1/_2\, S^0_{Cl_{2\,г}} = 26{,}6$ э. е.; $S^0_{O_{2\,г}} = 49{,}0$ э. е. и $^1/_2\, S_{H_{2\,г}} = 16{,}1$ э. е. [1[...] то

$$S^0_{ClO_{2\,раств}} = 26{,}6 + 49{,}0 + 16{,}1 - 47{,}6 = 44{,}1 \text{ э. е.}$$

С другой стороны, можно воспользоваться величиной: $S^0_{ClO_{2\,г}} = 59{,}6$ э. [...] [11] и значением $\Delta H^0_{(8)}$ для равновесия (8), равным $-6{,}6$ *ккал/моль* [...] также величиной $\Delta Z^0_{(8)}$ из предыдущих вычислений, и тогда $\Delta S^0_{(8)}$ рав[...]весия (8) будет равно:

$$\Delta S^0_{(8)} = \frac{+194 - 6600}{298{,}2} = -15{,}6 \text{ э. е.}$$

Отсюда

$$S^0_{ClO_{2\,раств}} = \Delta S^0_{(8)} + S^0_{ClO_{2\,г}} = 43{,}9 \text{ э. е.}$$

Обе полученные величины $S^0_{ClO_{2\,раств}}$ хорошо совпадают друг с другом.

Выводы

1. Установлено, что окислительные потенциалы растворов, содер[...]щих хлорит и двуокись хлора, в интервале pH приблизительно равн[...] 4—8, являются обратимыми.

2. Из экспериментальных данных вычислен нормальный потенци[...] равновесия: $ClO_{2\,раств} + e^- \rightleftarrows ClO_2^-$. Он равен $0{,}934 \pm 0{,}002$ V.

3. Вычислены стандартные величины: $\Delta Z^0_{ClO_{2\,раств}}$ и $S^0_{ClO_{2\,раств}}$. Перв[...] из них равна 25,55 *ккал/моль*, вторая 43,9 э. е.

Ленинградский Технологический институт

Поступила 9. X. 1956

ЛИТЕРАТУРА

И. Е. Флис, Т. М. Васильева, Журн. общ. химии, 26, 1275, 1956.
Gmelin's Handbuch der anorg. Chemie., 8 изд., Berlin, 1927, стр. 297.
М. П. Козлов, Диссертация, Ленингр. текстильн. ин-т, 1951.
А. С. Чернышев, В. В. Штуцер, Н. Г. Семенова, Усп. химии, 25, 96, 1956.
G. Holst, Svensk pap tidning, 48, 23, 1945.
В. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах ИЛ, Москва, 1954, стр. 59.
И. Е. Флис, Журн. аналит. химии, 10, 38, 1955.
И. Е. Флис, М. К. Быняева, Тр. ЛТИ им. В. М. Молотова, вып. 4, 1956,
И. Е. Флис, М. К. Быняева, Журн. аналит. химии, 11, 453, 1956.
А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952, стр. 91.
Circular 500, Nat. Bureau of Stand. N. V. 1952.

HE OXIDATION POTENTIALS OF SOLUTIONS OF CHLORITE AND CHLORINE DIOXIDE

I. E. Flis (Leningrad)

Summary

This paper presents the results of studies on the relation between the pH and the dation potentials of solutions of chlorite and chlorine dioxide. It was shown by special periments with the aid of platinum and gold electrodes, that the potentials of solutions chlorite and chlorine dioxide mixtures are reversible and are determined by the equilium:

$$ClO_{2aq} + e^- \rightleftarrows ClO_2^- .$$

The normal potential of the above equilibrium calculated from the experimental a has been found to be equal to 0.934±0.002 volts. An estimation has also been made the standard $\Delta Z^0_{ClO_{2aq}}$ and $S^0_{ClO_{2aq}}$ which were found to equal 25.55 *kg. cal/mole* d 43.9 e. u.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ХРОМАТА КАЛЬЦИЯ

Н. В. Алексеев, Т. Н. Резухина и Ю. П. Симанов

Для установления связи между термодинамическими свойствами к сталлических веществ и их структурой необходимо наличие больш числа данных, относящихся к группам подобных соединений. С этой цел было предпринято исследование ряда хроматов двухвалентных металл В настоящей статье излагаются результаты исследования упругости д социации хромата кальция и рентгенографического анализа продуктов диссоциации.

В литературе имеется ряд данных по термической диссоциации хромата кальц Так, в период с 1922 по 1930 г. индийскими учеными было проведено исследование мической диссоциации как хромата кальция, так и хроматов стронция и ба [1—5], причем было показано, что разложение хромата кальция протекает через лый ряд промежуточных соединений. Однако ряд недостатков в аппаратуре и метод делает результаты этих исследований ненадежными. Ф. Н. Васенин [6] предложи 1948 г. следующее уравнение диссоциации хромата кальция на воздухе:

$$4CaCrO_4 = CaO \cdot Cr_2O_3 + 3CaO \cdot Cr_2O_5 + 4O_2.$$

Одновременно Форд и Рисс [7, 8], рентгенографически изучая систему $CaO\text{-}Cr_2O_3$ пришли к аналогичному уравнению.

Экспериментальная часть

Аппаратура и методика исследования. Измерен проводились статическим методом на установке, изображенной на рис.

Кварцевый реактор *9* соединялся при помощи трехходового крана с двумя ма метрами *6*, *7* — ртутным и масляно-ртутным. Печь *11*, в которой нагревался реакт имела две обмотки, внутреннюю — платиновую и внешнюю — нихромовую, и мо сдвигаться по вертикали относительно реактора. Для измерения температуры служ платина-платинородиевая термопара. Она была впаяна в верхний малый шлиф реакт и по боковому отводу проходила внутрь него, касаясь тигелька с веществом, котор подвешивался внутри реактора. Термопара была предварительно прокалиброва Температура печи поддерживалась постоянной с точностью 1—2° в интервале 80 1100°.

Давление диссоциации $CaCrO_4$ ниже 10 *мм* рт. ст. измерялось при помощи ма метра с дибутилфталатом, который был предварительно прокалиброван по давлен паров воды. Давление выше 10 *мм* рт. ст. измерялось при помощи абсолютного рт ного манометра с точностью ± 0,01 *мм* (катетометр КМ-10). Изучение равновесия п водилось как со стороны окисления, так и со стороны восстановления. Кислород лучался электролизом 20%-ного раствора NaOH в электролизере *1*, очищался следов водорода, проходя над палладиевым катализатором в печи *2*, осушался Са и P_2O_5 в колонках *3* и поступал в баллон *8*.

Содержание кислорода в равновесном препарате определялось по убыли ве а фазовый состав устанавливался рентгенографически. Для съемок использовал излучение медного анода; съемки проводились в камерах типа Р.К.Д., при вещество помещалось в тонкостенном запаянном капилляре из стекла пирекс.

Приготовление и анализ препарата. Хромат ка ция получался осаждением горячего аммиачного раствора $(NH_4)_2Cr$ эквивалентным количеством $Ca(NO_3)_2$. Обе соли были предварите но очищены троекратной перекристаллизацией их химически чист препаратов. Выпавший желтый осадок $CaCrO_4 \cdot 2H_2O$ промывался вод

лился, а затем прокаливался на воздухе при температуре порядка)–600°. Анализ проводился по Гиллебрандту [9] и В. Н. Петрашеню [(. Кальций определялся в виде оксалата с дальнейшим переводом $(SO_4$, а Cr определялся перманганатометрически. Анализ показал, по полученное соединение с точностью до 0,1% соответствует формуле $aCrO_4$.

Рентгенограмма исходного $CaCrO_4$ потвердила отсутствие посторонних фаз.

Рентгенофазовый анализ $CaCrO_4$ и продуктов о восстановления. Литературные данные по кристаллическим параметрам $CaCrO_4$ сильно разнятся между собой.

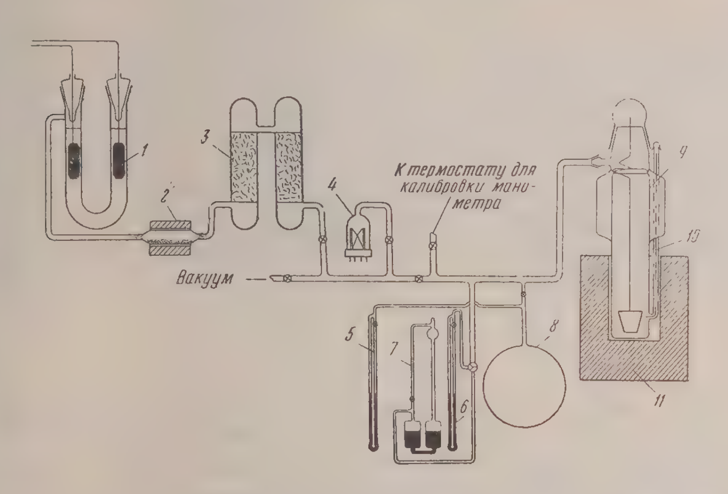


Рис. 1. Схема установки для исследования упругостей диссоциации $CaCrO_4$

Так, Германн [11], впервые исследовавший это вещество, нашел, что кисталлы его имеют вид ромбических бипирамид, у которых $a = 5{,}6$ Å; $b = 8{,}4$ Å; $c = 3{,}2$ Å.

По данным Клуз [12], хромат кальция имеет тетрагональную структру и относится к пространственной группе D_4^{19} $a = 7{,}2$ Å; $c = 6{,}3$ Å; Вайкопф [13] относит хромат кальция к пространственной группе D_4^{19} и дает следующие значения осевых параметров: $a = 7{,}25$ Å $\pm$ 0,02 Å; $c = 6{,}34$ Å $\pm$ 0,02 Å.

Нами были уточнены значения a и c, исходя из ранее определенной пространственной группы. Съемки для этой цели проводились в камере КУ с диаметром кассеты 86 *мм*. Были получены следующие значения: $a = 7{,}244 \pm 0{,}002$ Å; $c = 6{,}282 \pm 0{,}002$ Å.

Исследование рентгенограмм продуктов частичного восстановления $CaCrO_4$ показало, что на всех рентгенограммах имеются линии, принадлежащие: исходному $CaCrO_4$, гидрату окиси кальция, в который переходит CaO при растирании на воздухе, и какому-то неизвестному соединению.

Было предположено, что это соединение является хромитом кальция — $CaO \cdot Cr_2O_3$. Чтобы проверить это предположение, хромит кальция был приготовлен двумя путями: прокаливанием в вакууме при 1600° эквимолекулярной смеси CaO и Cr_2O_3 и прокаливанием на воздухе бихромата кальция. Сопоставление снимков этих веществ со снимками продуктов частичного восстановления $CaCrO_4$ показало идентичность неизвестного соединения с хромитом кальция, полученным спеканием CaO и Cr_2O_3 в вакууме.

Из литературных данных известно, что хромит кальция может суще вовать в двух формах: высокотемпературной (выше 1900°) — тетра нальной и низкотемпературной (ниже 1900°) — ромбической. Низкот пературная форма имеет следу щие осевые параметры [$a = 9{,}03$ Å; $b = 10{,}58$ Å; $c = 2{,}96$

Соответствующие величины д высокотемпературной формы [$a = 5{,}52$ Å; $c = 19{,}1$ Å.

Расчеты показали, что соед нение CaO и Cr_2O_3, отвечаю неизвестной кристаллической ф зе, образующейся при диссоц ции $CaCrO_4$, является тетрагонал ной высокотемпературной форм хромита кальция, а продукт п каливания бихромата кальц является низкотемпературн формой того же хромита. Таким образом, удалось показать, что равнов ные с кислородом твердые фазы не содержат других соединений, кро $CaCrO_4$, $CaO \cdot Cr_2O_3$ и CaO; следовательно, уравнение термической дис циации $CaCrO_4$ имеет вид:

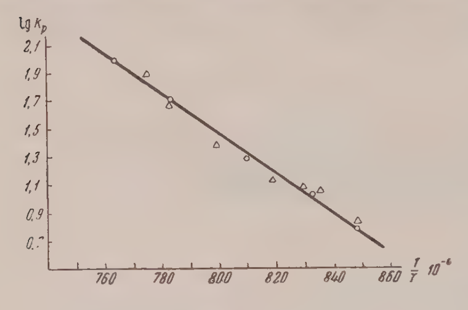


Рис. 2. Зависимость $\lg K_p$ от $1/T$
○ — наши данные. △ — данные Нагрунд и Ватсон [3]

$$^4/_3\, CaCrO_4 = {}^2/_3\, CaO + {}^2/_3\, CaO \cdot Cr_2O_3 + O_2.$$

Противоречие между литературными и экспериментальными данным относительно границ устойчивости тетрагональной формы $CaO \cdot Cr_2O$ можно объяснить, если предположить, что высокотемпературная тетрагональная форма $CaO \cdot Cr_2O_3$ образуется гораздо легче низкотемпературной, а переход между ними затруднен.

Таблица

t°, C	P, мм	lg K_p
900	5,77	0,7612
920	11,33	1,0542
950	18,40	1,2648
1000	50,24	1,7011
1030	92,06	1,9641

Термическая диссоциация хромата кальция. Упругость диссоциации хромата кальция измерялась при пяти температурах: 900, 920, 950, 1000 и 1030°.

Измерения проводилось как со стороны окисления, так и со сторон восстановления препарата (величины соответствующих давлений расх дились обычно незначительно). За величину $P_{равн}$ бралось среднее этих измерений. В табл. 1 пр ведены усредненные для кажд температуры значения равновесны давлений O_2 и $\lg K_p = \lg P_{O_2}$ дл реакции 2.

Таблица 2

t°, C	Данные [3], мм рт. ст.	Данные [2], мм рт. ст.	Наши данные мм рт. ст.
900	5,0	8,0	5,77
920	8,0	10,5	11,33
1000	44,0	56,0	50,24
1030	70,0	76,0	92,06

В табл. 2 сравниваются п лученные данные с данными дру гих авторов [2,3].

Расхождения в значениях сл дует, по-видимому, приписать н точности в измерении темпера туры, имевшее, по нашему мн нию, место у этих исследователей в силу того, что у них термопар не примыкала непосредственно к сосуду с веществом, а измеряла темп ратуру наружной стенки реактора.

Из рис. 2 видно, что зависимость $\lg K_p$ от $1/T$, построенная по наши экспериментальным данным, имеет линейный характер.

Метод наименьших квадратов дает для данной зависимости следующее авнение:

$$\lg K_p = -\frac{13624}{T} + 12{,}416.$$

юда для величины изменения с температурой стандартного изобарного енциала реакции (2) имеем

$$\Delta Z^0_{(2)} = 62\,330 - 56{,}803T.$$

Обсуждение результатов

Как было показано выше, процесс диссоциации хромата кальция оходит в одну стадию по уравнению (2). Образование $3CaO \cdot Cr_2O_5$ при ссоциации хромата кальция на воздухе, отмеченное другими авторами –8] [см. уравнение (1)], является, по нашему мнению, результатом оричной реакции, возможной лишь при условии большого давления слорода. Давление диссоциации $3CaO \cdot Cr_2O_5$ равно 22 *мм* при 920° [3]; и той же температуре давление диссоциации $CaCrO_4$ равно 11,3 *мм*. ким образом давление кислорода, которое развивается при диссоциаи $CaCrO_4$ в вакууме, недостаточно для образования $3CaO \cdot Cr_2O_5$; при льших давлениях кислорода (на воздухе) диссоциация $CaCrO_4$ прохот, очевидно, по следующим уравнениям:

$$CaCrO_4 = CaO + CaO \cdot Cr_2O_3 + 1{,}5O_2.$$

$$2CaO + CaO \cdot Cr_2O_3 + O_2 = 3CaO \cdot Cr_2O_5.$$

Выводы

Изучался процесс диссоциации $CaCrO_4$ в вакууме в интервале темпеатур (900—1030°). Рентгенофазовый анализ продуктов восстановления ромата кальция и измерение упругости диссоциации показали, что проесс диссоциации протекает в одну стадию по уравнению:

$${}^4/_3 CaCrO_4 = {}^2/_3 CaO + {}^2/_3 CaO \cdot Cr_2O_3 + O_2.$$

ри этом была получена следующая зависимость $\lg K_p$ от $1/T$

$$\lg K_p = -\frac{13624}{T} + 12{,}416,$$

которая позволила рассчитать величины ΔZ^0, ΔH^0 и ΔS^0 для данной еакции в интервале температур 900—1030°.

Было произведено уточнение осевых параметров $CaCrO_4$, причем полуены следующие значения: $a = 7{,}244 \pm 0{,}002$ Å; $c = 6{,}282 \pm 0{,}002$ Å.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
31.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. M. R. Naair a. H. E. Watson, Proc. Asiat. Soc. Bengal, 18, 13, 1922; Chem. Abstrs, 18, 1225.
2. V. T. Athavale a. S. K. K. Jatkar, J. Indian Inst. Sci., 20A, 149, 1926.
3. K. S. Nagrund a. H. E. Watson, J. Indian Inst. Sci., 9A, 55, 1937.
4. V. T. Athavale, S. K. K. Jatkar, J. Indian Inst. Sci., 21 A, 119, 1938.
5. V. T. Athavale, S. K. K. Jatkar, a. D. S. Datar, J. Indian Inst. Sci., 22A, III, 1939.
6. Ф. Н. Васенин, Журн. прикл. химии, 21, 429, 1948.
7. W. F. Ford a. W. J. Rees, Trans. Brit. Ceram. Soc., 47, 207, 1948.
8. W. F. Ford a. W. J. Rees, Trans. Brit. Ceram. Soc., 48, 291, 1948.

9. В. Гиллебрандт и Р. Лендель, Практическое руководство по нео-
ническому анализу, 1935, стр. 524.
10. В. И. Петрашень, Объемный анализ, 1946, стр. 229.
11. J. Mellor, Inorg. a. Theor. Chem., 11, 267, 1948.
12. Clouse, Zs. Krist., 83, 171, 1932.
13. W. Wyckopff, Krystall Structures, 1, 181, 1953.
14. A. Burdese, Atti Accad. sci Torino. Cl. sci. fis., mat. e natur., 86, 314, 1951

THE THERMAL DISSOCIATION OF CALCIUM CHROMATE

N. V. Alekseev, T. N. Rezukhina and *Yu. P. Simanov (Moscow)*

Summary

The thermal dissociation of calcium chromate has been studied by means of a sta method. X-ray analysis was used to identify the phases. At 900 — 1030° the d sociation proceeds to the chromite $CaO \cdot Cr_2O_3$ and calcium oxide according to t equation

$$4/3CaCrO_4 = 2/3CaO + 2/3CaO \cdot Cr_2O_3 + O_2.$$

The $CaO \cdot Cr_2O_3$ formed is of a tetragonal structure. On the basis of Debye crystal grams obtained with a chamber of large dispersive power reported data on the parar ters of the tetragonal $CaCrO_4$ lattice have been corrected. The following results were c tained

$$a = 7.244 \pm 0.002 Å$$
$$c = 6.282 \pm 0.002 Å.$$

The following relationship was obtained between lg K_p and $1/T$

$$\lg K_{p_{mm}} = -\frac{13624}{T} + 12.416$$

which allowed the values of ΔZ^0, ΔH^0 and ΔS^0 of the reaction to be calculated ov the temperature range 900—1030°.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 3

ДИФФУЗИОННЫЙ ПОГРАНИЧНЫЙ СЛОЙ В ДИФФУЗОРЕ

В. П. Шестопалов

В работах [1—3] была развита количественная теория диффузионной етики гетерогенных химических процессов, протекающих на границе дела твердое тело — жидкость.

Как известно, полная скорость гетерогенного химического превращеия слагается из скорости транспорта реагентов к месту реакции и собтенно скорости химической реакции. Поэтому гидродинамические явлеи при конвективной диффузии в жидкости играют существенную роль. ло установлено, что вблизи поверхности реакции должен существовать кий слой жидкости, в котором происходит быстрое изменение концентции. Этот весьма тонкий слой жидкости аналогичен гидродинамичемy пограничному слою и поэтому обычно называется диффузионным граничным слоем. Многими свойствами диффузионный пограничный слой поминает обычный тепловой пограничный слой в теории теплопередачи кидкостях. В то же время между ними имеется существенное колитвенное различие: диффузионный слой в несколько раз тоньше теплово, и поэтому другие его свойства отличаются от аналогичных свойств плового пограничного слоя.

В связи с тем, что полная система уравнений конвективной диффузии яется системой нелинейных дифференциальных уравнений в частных оизводных, нахождение концентраций в слое математически представет большие трудности. Обычно при решении задач конвективной диффзии используют весьма упрощенные выражения для распределения скостей в пограничном слое, что значительно облегчает интегрирование новного уравнения диффузионного пограничного слоя. Такого рода рощения возможны за счет малости толщины диффузионного пограничго слоя.

Представляет также большой интерес нахождение решений задач конктивной диффузии в замкнутой форме*.

В настоящей статье приведено точное решение уравнений ламинаро диффузионного пограничного слоя в диффузоре.

Уравнения конвективной диффузии и граничные условия

Рассмотрим случай, когда поверхностью реакции служит одна из енок диффузора, т. е. исследуем распределение концентраций в дифузионном пограничном слое вдоль одной из стенок диффузора при плоом установившемся течении жидкости между двумя плоскими стенками AB и OD, наклоненными друг к другу под углом α (рисунок). Известно, о через любое поперечное сечение диффузора в единицу времени продит определенный объем жидкости. Этот объем жидкости Q называют ильностью источника и считают заданной величиной. Если $Q > 0$, течение в диффузоре расходящееся, и имеем дело с источником в точке ; если $Q < 0$, то течение сходящееся, и вместо источника имеем сток.

* Автору известен единственный случай точного решения уравнений конвективой диффузии, а именно, задача о конвективной диффузии к диску [2].

Мы ограничимся случаем, когда $Q < 0$. Рассмотрим диффузионный граничный слой, образующийся вдоль стороны OAB угла, и будем от тывать координату x вдоль этой стороны от точки 0; координату y выбир согласно рисунку.

Исходные уравнения этой задачи имеют вид:

$$v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x} + \nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2};$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0;$$

$$v_x \frac{\partial c}{\partial x} + v_y \frac{\partial c}{\partial y} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2},$$

где v_x, v_y — проекции скорости на оси x, y; ρ — плотность жидкос p — нормальное давление; ν — кинематическая вязкость жидкости, (x, y) — распределение концентрации щества в растворе; D — коэффици диффузии.

Нахождение распределения конце рации вещества в слое сведется к ре нию системы уравнений (1) — (3) при данных граничных условиях.

Как обычно, граничные условия даем на поверхности реакции и вда ее. Для поля скоростей граничные ус вия запишутся следующим образом:

$$v_x = v_y = 0 \quad \text{при} \quad y = 0;$$

$$v_x = V(x) \quad \text{при} \quad y = \infty.$$

Концентрацию на поверхности реакции будем считать заданной фу цией от x. Этому случаю соответствуют гетерогенные химические и электрохимические реакции, протекающие с небольшими скоростями ре ции. Когда отвод продуктов реакции от поверхности является наибол медленной стадией, то на большом расстоянии от поверхности концент цию можно считать равной нулю. Таким образом, граничные услов для c (x, y) имеют вид:

$$c = c_0(x) \quad \text{при} \quad y = 0; \quad c = 0 \quad \text{при} \quad y = \infty. \qquad ($$

Указанным граничным условиям могут соответствовать автокатали ческие реакции, в которых продукты реакции являются катализатора этой же реакции.

Заметим, что решенная ранее задача о тепловом пограничном сл в диффузоре [4] подобна данной задаче. Действительно, исходные ура нения (1) — (3) соответствуют уравнениям (1.1)—(1.3) работы [4] за искл чением последнего члена в правой части (1.3), характеризующего теплоту которая получается от рассеяния. Если этим членом пренебречь, то ура нения теплового и диффузионного пограничных слоев совпадают. Однак в связи с тем, что толщина диффузионного пограничного слоя в несколь раз меньше толщины пограничного слоя, между ними, как уже отмечалос имеется существенное различие.

Общее решение уравнений конвективной диффузии для диффузора

Как известно, для пограничного слоя скоростей в случае сходящего течения ($Q < 0$) задача решена полностью [5]. При этом для тангенциал ной и нормальной слагающих скоростей получены следующие значени

$$v_x = \frac{Q}{\alpha x} u(\xi) = V(x)\, u(\xi); \quad v_y = \xi \frac{Q}{\alpha x} u(\xi) = \xi V(x)\, u(\xi); \quad V(x) = \frac{Q}{\alpha x}, \qquad ($$

$U(x)$ — скорость течения жидкости вне пограничного слоя. Для функции (получено такое равенство

$$u(\xi) = 3\,\mathrm{th}^2\left\{\ln(\sqrt{2}+\sqrt{3}) + \xi\sqrt{\frac{R}{2\alpha}}\right\} - 2, \qquad (7)$$

$\xi = \frac{y}{x}$; $R = \frac{|Q|}{\nu}$; $Q < 0$; R — число Рейнольдса.

Функция $u(\xi)$ при $0 \leqslant u < 1$ удовлетворяет следующим дифференциальным уравнениям:

$$u'' = \frac{Q}{\nu\alpha}(1-u^2);\; u'^2 = -\frac{2}{3}\frac{Q}{\nu\alpha}(u-1)^2(u+2). \qquad (8)$$

Здесь штрихи обозначают производные по ξ.

Подставляя (6) в уравнение (3), получим линейное однородное дифференциальное уравнение. Необходимо показать, что это уравнение при выполнении (5) дает общее решение в замкнутом виде. Это, как будет показано ниже, имеет место для таких $c_0(x)$, которые могут быть представлены в виде разложения по обратным степеням x при $x \neq 0$.

Так как после подстановки v_x, v_y в (3) получим однородное уравнение, то, отыскивая для него все возможные частные решения, мы тем самым найдем его общее решение. Рассмотрим какое-нибудь частное решение (3), например, когда граничные условия имеют вид

$$c_1 = \frac{c_{01}}{x} \text{ при } y = 0;\; c_1 = 0 \text{ при } y = \infty. \qquad (9)$$

Введем новые переменные x, $\xi = y/x$ и новую функцию $f(\xi)$ по формуле

$$c_1(x, y) = \frac{1}{x} f(\xi). \qquad (10)$$

Производные, входящие в (3), теперь запишутся

$$\frac{\partial c_1}{\partial x} = -\frac{1}{x^2}(f + \xi f');\; \frac{\partial c_1}{\partial y} = \frac{1}{x^2} f';\; \frac{\partial^2 c_1}{\partial y^2} = \frac{1}{x^3} f''. \qquad (11)$$

Подставляя в (3), (6) и (11), получим для $f(\xi)$ следующее уравнение

$$f'' + \frac{Q}{\alpha D} u f = 0. \qquad (12)$$

Так как $u(\xi)$ — функция монотонная, то можно произвести следующую замену переменных

$$f(\xi) = \varphi\{u(\xi)\}. \qquad (13)$$

Тогда $f' = u'\varphi'_u$; $f'' = u'^2\varphi''_{uu} + \varphi'_u u''$. После подстановки этих величин в (12) получим

$$\varphi'' + \frac{u''}{u'^2}\varphi' + \frac{Q}{\alpha D}\frac{u}{u'^2}\varphi = 0, \qquad (14)$$

где φ — функция только u [u — определяется согласно (7)].

Определяя из (8)

$$\frac{u''}{u'^2} = -\frac{3}{2}\frac{1+u}{(u-1)(u+2)};\; \frac{u}{u'^2} = -\frac{3}{2}\frac{\nu\alpha}{Q}\frac{u}{(u-1)^2(u+2)}$$

и подставляя в (14), получим

$$\varphi'' + \frac{3}{2}\frac{u+1}{(u-1)(u+2)}\varphi' - \frac{3}{2}\,\mathrm{Pr}\,\frac{u}{(u-1)^2(u+2)}\varphi = 0, \qquad (15)$$

где $\mathrm{Pr} = \nu/D$ — диффузионное число Прандтля.

Полученное уравнение (15) представляет собой уравнение кла Фукса. Для этих уравнений все особые точки являются регулярн особыми точками.

При помощи подстановки

$$t = -\frac{1}{3}(u-1)$$

уравнение (15) приводится к виду уравнения Гаусса

$$\varphi'' + \left(\frac{1}{t} + \frac{1}{2}\frac{1}{t-1}\right)\varphi' + \Pr\left(-\frac{1}{t^2} + \frac{2}{t} - \frac{2}{t-1}\right)\varphi = 0 \quad (\text{(}$$

(штрихи обозначают производные по t). Особыми точками (17) являю точки: $t = 0$; $t = 1$; $t = \infty$.

Корни определяющих уравнений имеют следующие значения:

$$\alpha_1 = \Pr;\ \alpha_2 = -\Pr \text{ для } t = 0;\ \beta_1 = 0;\ \beta_2 = \frac{1}{2} \quad \text{для } t = 1;$$

$$\gamma_1 = \frac{1}{4}(1 + \sqrt{1 + 24\Pr^2});\ \gamma_2 = \frac{1}{4}(1 - \sqrt{1 + 24\Pr^2}) \text{ для } t = \infty.$$

Подстановкой

$$\varphi(t) = t^{\sqrt{\Pr}} v_1(t) \quad (\text{(}$$

уравнение (17) приводится к гипергеометрическому уравнению

$$v_1'' + \frac{-(2\sqrt{\Pr}+1) + (1 + 2\sqrt{\Pr} + {}^1/_2)\,t}{t(t-1)} v_1' + \frac{-2\Pr + {}^1/_2\sqrt{\Pr}}{t(t-1)} v_1 = 0. \quad (\text{(}$$

Решение этого уравнения можно представить в виде гипергеометрическ функции $F(\alpha', \beta', \gamma'; t)$ причем, так как

$$\alpha' = \alpha_1 + \beta_1 + \gamma_1;\ \beta' = \alpha_1 + \beta_1 + \gamma_2;\ \gamma' = \alpha_1 - \alpha_2 + 1,$$

то

$$\alpha' = \frac{1}{4}(1 + \sqrt{1 + 24\Pr^2}) + \sqrt{\Pr};$$

$$\beta' = \frac{1}{4}(1 - \sqrt{1 + 24\Pr^2}) + \sqrt{\Pr};\ \gamma' = 2\sqrt{\Pr} + 1. \quad (2$$

Используя (20), запишем (19) в следующем виде:

$$v_1'' + \frac{-\gamma' + (1 + \alpha' + \beta')\,t}{t(t-1)} v_1' + \frac{\alpha'\beta'}{t(t-1)} v_1 = 0. \quad (2$$

Так как $t = -{}^1/_3(u-1)$ и $0 \leqslant u < 1$, то $0 < t \leqslant {}^1/_3$, т. е. решени нужно рассматривать в окрестности особой точки $t = 0$.

Общее решение (21) теперь можно записать так:

$$v_1(t) = MF(\alpha', \beta'\ \gamma'; t) + Nt^{1-\gamma'}F(\alpha' + 1 - \gamma', \beta' + 1 - \gamma', 2 - \gamma'; t). \quad (2$$

При помощи граничных условий (9) находим

$$M = \frac{3^{\sqrt{\Pr}} c_{01}}{F(\alpha', \beta', \gamma'; {}^1/_3)};\ N = 0. \quad (2$$

Производя последовательную подстановку величин (23), (18), (16), (1 в (10), получим

$$c_1(x, y) = \frac{3^{\sqrt{\Pr}} c_{01}}{F(\alpha', \beta', \gamma'; {}^1/_3)} \frac{t^{\sqrt{\Pr}}}{x} F(\alpha', \beta', \gamma'; t). \quad (2$$

…лученное решение удовлетворяет исходному уравнению (3) и гранич…ы условиям (9). Действительно,

$$\xi = 0,\ u(0) = 0,\ t = {}^1/_3,\ c_1 = \frac{c_{01}}{x} \text{ при } y = 0;$$

$$\xi = \infty,\ u(\infty) = 1,\ t = 0,\ c_1 = 0 \text{ при } y = \infty.$$

…ишем (24) в таком виде:

$$c_1(x, y) = \frac{1}{x} t^{\sqrt{\Pr}} v_1(t); \tag{25}$$

$$v_1(t) = \frac{3^{\sqrt{\Pr}} c_{01}}{F(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1; {}^1/_3)} F(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1; t), \tag{26}$$

…е $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ определяются по формулам (20).

Рассуждая аналогичным образом, можно полагать, что частными …шениями (3) при граничных условиях

$$c_k = \frac{c_{0k}}{x^k} \text{ при } y = 0;\ c_k = 0 \text{ при } y = \infty \tag{27}$$

$$(k = 2, 3, \ldots, n)$$

…ляются следующие функции:

$$c_k(x, y) = \frac{1}{x^k} t^{\sqrt{k\Pr}} v_k(t); \left(v_k(t) = \frac{3^{\sqrt{k\Pr}} c_{0k}}{F(\alpha_k, \beta_k, \gamma_k; {}^1/_3)} F(\alpha_k, \beta_k, \gamma_k; t)\right) \tag{28}$$

$$(k = 2, 3, \ldots, n),$$

…е

$$\alpha_k = \frac{1}{4}(1 + \sqrt{1 + 24k\Pr^2}) + \sqrt{k}\Pr;$$

$$\beta_k = \frac{1}{4}(1 - \sqrt{1 + 24k\Pr^2}) + \sqrt{k}\Pr;\ \gamma_k = 2\sqrt{k\Pr} + 1. \tag{29}$$

Так как уравнение (3) совместно с (6) — линейное, то общим решением (3) является сумма его частных решений, т. е.

$$c(x, y) = \sum_{k=1}^{n} \frac{1}{x^k} t^{\sqrt{k\Pr}} v_k(t). \tag{30}$$

Таким образом, если

$$c_0(x) = \sum_{k=1}^{n} \frac{c_{0k}}{x^k} \quad (c_{0k} = \text{const};\ k > 0, \text{ целое};\ x \neq 0),$$

то (30) является общим решением (3).

Переменная t, входящая в (30), может быть записана в такой простой форме

$$t = -\frac{1}{3}(u - 1) = \frac{1}{\operatorname{ch}^2\left\{\ln(\sqrt{2} + \sqrt{3}) + \xi\sqrt{\frac{R}{2\alpha}}\right\}}. \tag{31}$$

Так как толщина диффузионного пограничного слоя мала, выражение (30) можно упростить. Для этого воспользуемся известными

формулами

$$F(\alpha, \beta, \gamma; t) = \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)} \sum_n \frac{\Gamma(\alpha+n)\Gamma(\beta+n)}{\Gamma(\gamma+n)} \frac{t^n}{n!};$$

$$F^{(n)}_{(\alpha,\beta,\gamma;t)} = \frac{\alpha(\alpha+1)\dots(\alpha+n-1)\beta(\beta+1)\dots(\beta+n-1)}{\gamma(\gamma+1)\dots(\gamma+n-1)} F(\alpha+n, \beta+n, \gamma+n;$$

Ограничиваясь низшими степенями разложения гипергеометричес функции в (30), получим в первом приближении формулу для распре ления концентраций

$$c(x, y) = \sum_{k=1}^{n} \frac{3^{\sqrt{k\,\mathrm{Pr}}} c_{0k}}{x^k} \mathrm{ch}^{-2\sqrt{k\,\mathrm{Pr}}} \left\{ \ln(\sqrt{2}+\sqrt{3}) + \frac{y}{x}\sqrt{\frac{R}{2a}} \right\}.$$

Диффузионный поток и толщина диффузионного пограничного сло

Плотность потока частиц на поверхности OAB стенки диффуз определится по формуле

$$j = D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0}.$$

Дифференцируя (30) и производя довольно громоздкие вычислен получаем

$$j = 0{,}58 \frac{D\sqrt{R\,\mathrm{Pr}}}{x\sqrt{a}} \Phi(\mathrm{Pr}),$$

где $\Phi(\mathrm{Pr})$ — довольно сложная функция от числа Прандтля

$$\Phi(\mathrm{Pr}) = \sum_{k=1}^{n} \frac{3^{1+\sqrt{k\,\mathrm{Pr}}}}{x^k} \frac{c_{0k}\mathrm{ch}^{-2\sqrt{k\,\mathrm{Pr}}} 1{,}146}{F(\alpha_k, \beta_k, \gamma_k; 0{,}333)} \left\{ \sqrt{k} F(\alpha_k, \beta_k, \gamma_k; 0{,}333) + \frac{0{,}333}{\sqrt{\mathrm{Pr}}} \frac{\alpha_k\beta_k}{\gamma_k} F(\alpha_k+1, \beta_k+1, \gamma_k+1; 0{,}333) \right\}.$$

Используя приближенное выражение для диффузионного тока, котор дается теорией Нернста [3], можно найти значение для толщины дифф зионного пограничного слоя δ. Окончательная формула для δ име следующий вид:

$$\delta = 1{,}72 \frac{x\sqrt{a}}{\Phi(\mathrm{Pr})\sqrt{R\,\mathrm{Pr}}}. \quad (3$$

Таким образом мы получили для δ выражение в виде ряда по степеням Формулой (37) имеет смысл пользоваться только в области малых x.

Полученные выражения для $j(x)$ и $\delta(x)$ показывают, что диффузио ный ток спадает с увеличением расстояния от стока диффузора, в то врем как толщина диффузионного пограничного слоя растет. Заметим также, ч δ обратно пропорциональна корню квадратному из скорости потенциал ного движения жидкости в диффузоре. Эти факты являются следстви общей теории диффузионного пограничного слоя.

В элементарной теории Нернста [3] δ считалась характерной велич ной, которая могла зависеть, в крайнем случае, от скорости движени жидкости. В работах [1—3] было показано, что само понятие толщин диффузионного слоя является условным, так как эта величина оказала зависящей от свойств диффундирующих частиц (коэффициент диффузи D) и от свойств жидкости (кинематический коэффициент вязкости Рассмотренная задача подтверждает справедливость этих утверждени

Выводы

. Показано, что уравнения конвективной диффузии для диффузора ут быть решены в замкнутой форме, если выбраны специальные граные условия для концентраций на поверхности реакции.

2. Установлены формулы для диффузионного потока и толщины дифионного пограничного слоя в диффузоре.

Харьковский государственный
ниверситет им. А. М. Горького

Поступила
30.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

В. Г. Левич, Журн. физ. химии, **18**, 335, 1944.
В. Г. Левич, Журн. физ. химии, **22**, 575, 1948.
В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд-во АН СССР, Москва, 1952.
В. П. Шестопалов, Изв. АН СССР, ОТН, 8, 3, 1956.
К. Pohlhausen, ZAMM, **1**, 252, 1921.

THE BOUNDARY DIFFUSION LAYER IN A DIFFUSER

V. P. Shestopalov (Kharkov)

Summary

The study is devoted to an examination of convective diffusion when the reaction face is a wall of a diffuser; i. e. the concentration distribution in a boundary diffun layer along one of the walls of a diffuser has been examined at steady state longiinal flow of a liquid between two plane walls inclined to each other at an angle.

It has been shown that the convective diffusion equation for the diffuser may solved in the closed form, provided special boundary conditions are selected for the ncentration at the reaction surface.

Formulas have been derived for the diffusional flow and the thickness of the boundary fusion layer in the diffuser. The flow and thickness obtained showed that there is a op in the diffusion current with increase in the distance to the outlet of the diffuser, ereas the thickness of the layer increases.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958

КОНВЕКТИВНАЯ ДИФФУЗИЯ В ДВОЙНОЙ ЖИДКОЙ СИСТЕМ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

Ю. Б. Иванов и В. Г. Левич

Еще Гиббсом [1] было установлено, что движущей силой диффузи ного процесса, т. е. величиной, определяющей значение потока веществ является градиент парциального (химического) потенциала.

Выяснение правильности этого утверждения было тем более суще венным, что согласно обычно принятой трактовке диффузионных явлен движущей силой является градиент концентрации, а не градиент п циального потенциала. Первый из них не претерпевает каких-либо из нений в критической точке, так что никаких особенностей диффузии критической области концентраций обнаруживаться не должно.

Обращение коэффициента диффузии в нуль в критической точке в жидкой дв компонентной системе было впервые обнаружено И. Р. Кричевским и его сотруд ками [2] и подробно исследовано в той же лаборатории Ю. В. Цеханской [3]. В посл ней работе изучалась диффузия в растворах вода — триэтиламин. Наблюдени тонких капиллярах полностью подтвердили предсказания теории. Прекращение диф зии в критической области должно существенно влиять на скорость гетерогенных акций, в которых участвует диффундирующее вещество.

В цитированной работе Ю. В. Цеханской экспериментально изучалось раство ние диска из прессованной терефталевой (паратолуиловой) кислоты, происходя в результате ее взаимодействия с триэтиламином с образованием растворенной в в соли (сама терефталевая кислота в воде нерастворима).

Скорость растворения в этих условиях определялась потоком триэтиламина к верхности вращающегося диска. Скорость вращения диска составляла 10,6 и 8,4 об/с Диаметр диска из терефталевой кислоты составлял 0,81 *см*, так что числа Р нольдса были $2 \cdot 10^4$ и 10^4 соответственно.

Результаты измерений скорости растворения вращающегося дис терефталевой кислоты для $\mathrm{Re} = 2 \cdot 10^4$ при температуре 290° К при дены на рис. 1, на котором кривая *1* представляет измеренные, прям *2* — рассчитанные по формуле значения скоростей для диффузионно потока на вращающийся диск в условиях конвективной диффузии, в веденной одним из нас [4]. На этом рисунке приведены значения пло ности потока триэтиламина (равные измеренным значениям скорости ра творения терефталевой кислоты) в зависимости от концентрации тр этиламина.

Концентрация 246 *мг/см*^{3} триэтиламина отвечает критической в ра творе вода — триэтиламин.

Мы видим, что в докритической области скорость растворения весьм точно совпадает с рассчитанной. По достижении критической облас пропорциональность между потоком триэтиламина и его концентрацие нарушается. Поток оказывается весьма слабо зависящим от объемной ко центрации триэтиламина. Совершенно очевидно, что в критической област упомянутая выше теория [4] конвективной диффузии и, в частности, с ответствующая формула, как видно из рис. 1, не применима.

Для вывода формулы для потока вещества, справедливой в крит ческой и закритической области концентраций, необходимо учесть сл дующие факторы: 1) зависимость коэффициента диффузии от концентр ции диффундирующего вещества и, следовательно, от координаты y, о считываемой от поверхности диска; 2) зависимость вязкости раствор

т концентрации диффундирующего вещества, которая также может иг-ать существенную роль.

Рассмотрим качественно картину изменения концентрации и других еичин в зависимости от расстояния до поверхности вращающегося диска. едположим, что концентрация триэтиламина в растворе $c_0 > c_к$, где – критическая концентрация, и на поверхности диска $c=0$ (реакция этиламин + терефталевая кислота → растворимая соль и удаление творенной соли являются быстрыми процессами). В области концент-ций $c > c_к$ коэффициент диффузии весьма мал и конвективный перенос щества преобладает над диффузионным. Однако конвективный перенос может преобладать над диффузионным всюду, так как это отвечало бы

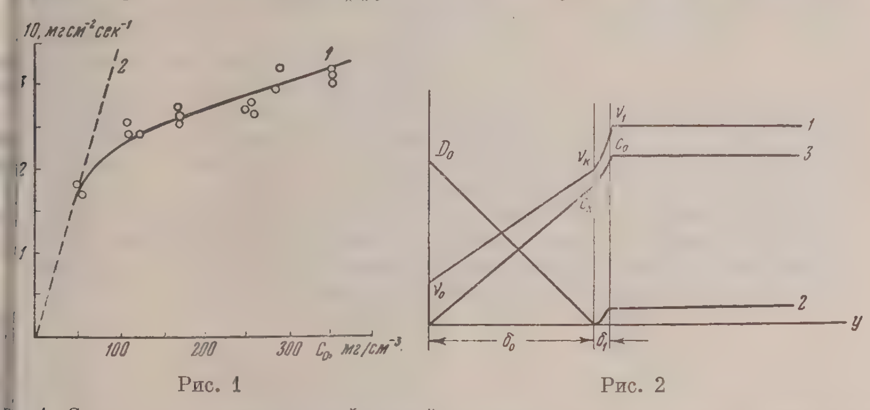


Рис. 1 Рис. 2

с. 1. Скорость растворения терефталевой кислоты в растворах вода — триэтеламин и 17° С: *1* — экспериментальные данные; *2* — рассчитано по формуле В. Г. Левича

$$j = 0{,}62 D_0^{1/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} c_0$$

Рис. 2. Схематический вид функции: *1* — $\nu(y)$; *2* — $D(y)$ и *3* — $c(y)$

стоянству концентрации. Это означает, что в некотором интервале рас-яний концентрация падает от значения c_0 до $c_к$ (рис. 2). Ширина этого тервала δ_1 будет оценена ниже. В интервале δ_1 коэффициент диффузии падает от значения D_1 почти до нуля, вязкость — от ν_1 до $\nu_к$. Конвек-вный перенос обеспечивает прохождение вещества через поверхность $= c_к$.

Дальнейшее изменение концентрации от значения $c_к$ до $c = 0$ происхо-т в области δ_0 в результате конвективной диффузии: оно совершается к близко к поверхности диска, что значение скорости v_y движения идкости здесь существенно ниже, чем вдали от диска. В области δ_0 коэф-циент диффузии возрастает до значения D_0, отвечающего весьма малой нцентрации триэтиламина в воде, вязкость падает до величины ν_0. бласти δ_1 и δ_0, в которых происходит изменение концентрации, представ-ют области диффузионного сопротивления. Мы в дальнейшем будем ренебрегать диффузионным сопротивлением в области δ_1 и считать, что с диффузионное сопротивление сосредоточено в области δ_0. Действи-льно, толщина области δ_1 может быть оценена по формуле $j = D(c_0 - c_к)/\delta_1$; скольку в этой области коэффициент диффузии изменяется сравни-льно слабо. Значение δ_0 существенно больше, чем δ_1. Это означает, что лавное диффузионное сопротивление сосредоточено именно в слое δ_0 движущие силы в обеих областях имеют один порядок величины).

Точное решение гидродинамической задачи с учетом зависимости язкости от концентрации и уравнения конвективной диффузии с перемен-ым коэффициентом диффузии связано с непреодолимыми математиче-кими трудностями. Ввиду этого была произведена следующая схемати-ация проблемы.

1. Считается, что в области δ_0 изменение концентрации от $c =$ до $c = 0$ происходит по некоторому закону, который в грубом приближении можно аппроксимировать линейным. Эта аппроксимация недостаточн для нахождения потока. Однако она считается достаточно хорошей дл упрощения вида $D(c)$ и $\nu(c)$. Именно, если c изменяется по линейном закону, а зависимости $D(c)$ и $\nu(c)$ по данным Ю. В. Цеханской такж близки к линейным, то мы будем считать, что в пределах $0 \leqslant \delta \leqslant$ имеют место приближенные равенства

$$D = D_0\left(1 - \frac{y}{\delta}\right), \qquad (1$$

$$\nu = \nu_0 + \frac{\nu_k - \nu_0}{\delta}\, y = \nu_0 + \alpha y \qquad (2$$

(вместо δ_0 будем всюду писать просто δ), где δ подлежит определени в дальнейшем, а D_0, ν_0 и $\nu_к$ определены из измерений Ю. В. Цеханской

2. Принимается, что область $\delta < y < \delta + \delta_1$ является весьма узко и не влияет на распределение скоростей.

3. Все изменение концентрации происходит на расстояниях от диска малых по сравнению с толщиной гидродинамического пограничного слоя

Рассмотрим прежде всего распределение скоростей вблизи диска В области $y < \delta$ уравнения гидродинамики имеют вид:

$$F^2 - G^2 + HF' = F'' + \frac{\alpha}{\sqrt{\omega\nu_0}} F' + \frac{\alpha}{\sqrt{\omega\nu_0}} F''\xi; \qquad (3$$

$$2FG + G'H = G'' + \frac{\alpha}{\sqrt{\omega\nu_0}} G' + \frac{\alpha}{\sqrt{\omega\nu_0}} G''\xi; \qquad (4$$

$$H' + 2F = 0. \qquad (5$$

Здесь использованы обозначения Кармана:

$$v_\varphi = r\omega G(\xi);\ \ v_z = \sqrt{\omega\nu_0}\, H(\xi);\ \ v_r = r\omega F(\xi);\ \ \xi = \sqrt{\omega/\nu_0}\, y.$$

Поскольку нас интересует распределение скоростей вблизи диска решение уравнений (3) — (5), удовлетворяющее граничным условиям н поверхности диска

$$F = H = 0, \quad G = 1 \quad \text{при } \xi = 0,$$
$$F = G = 0 \qquad\qquad \xi \to \infty,$$

будем искать в виде

$$F = a\xi + b\xi^2 + c\xi^3;\ \ G = 1 + d\xi + e\xi^2 + f\xi^3;\ \ H = g\xi^2 + h\xi^3.$$

Подставляя эти разложения в систему уравнений (3) — (5), находим

$$F = a\xi - \frac{1}{2}(1 + \gamma a)\xi^2 - \frac{1}{3}[d - \gamma(1 + \gamma a)]\xi^3; \qquad (6$$

$$G = 1 + d\xi - \frac{1}{2}\gamma d\xi^2 + \frac{1}{3}[a + \gamma^2 d]\xi^3; \qquad (7$$

$$H = -a\xi^2 + \frac{1}{3}(1 + \gamma a)\xi^3, \qquad (8$$

где обозначено

$$\gamma = \frac{\alpha}{\sqrt{\omega\nu_0}} = \frac{\nu_к - \nu_0}{\delta\sqrt{\omega\nu_0}}. \qquad (9$$

азложения (6) — (8) следует сомкнуть на некотором (безразмерном) ояпии

$$\xi_\delta = \delta \sqrt{\frac{\omega}{\nu_0}} \qquad (10)$$

оверхности диска с аналогичными разложениями для жидкости с)янной вязкостью ν_1. При этом мы допускаем погрешность, связанную м, что пренебрегаем толщиной δ_1.

редполагая, что распределение скоростей при $\xi > \xi_\delta$ имеет обычный (см. [4], § 11), получаем из условий смыкания три условия для деления трех неизвестных величин, a, d и δ. Эти величины могут выражены через ν_0, $\nu_к$, ν_1, ω, известные из измерений Ю. В. Цехан-. В результате трудоемких вычислений для триэтиламина при 290° К чены следующие значения величин (таблица)

c_0, *мг/см³*	100	200	300	400
$\sqrt{\frac{\nu_0}{\nu_1}}$	0,68	0,57	0,49	0,47
ξ_δ	0,17	0,28	0,34	0,35
a	0,39	0,34	0,31	0,30

Таким образом $\delta \sim \sqrt{\nu_0/\omega}$ и имеют место неравенства: $\delta < \delta^*$ (δ^* — лщина гидродинамического пограничного слоя) $\delta < \delta^{**} \sim \left(\frac{D_0}{\nu_0}\right)^{1/3} = \sqrt{\frac{\nu_0}{\omega}}$ — толщина диффузионного пограничного слоя).

Лереходя теперь к решению уравнения конвективной диффузии, имеем лу (1)

$$v_y \frac{dc}{dy} = \frac{d}{dy}\left[D_0\left(1 - \frac{y}{\delta}\right)\frac{dc}{dy}\right], \qquad (11)$$

$$v_y = -a\omega^{3/2}\nu_0^{-1/2}y^2 = -Ky^2.$$

Уравнение (11) интегрируется непосредственно. Повторное интегрирание дает

$$c(y) = a_1 \int\limits_0^y \left(1 - \frac{y}{\delta}\right)^{\left[\frac{K\delta^3}{D_0}-1\right]} \exp\left\{\frac{K\delta^3}{D_0}\left[\frac{y}{\delta} + \frac{1}{2}\left(\frac{y}{\delta}\right)^2\right]\right\} dy + a_2.$$

Граничные условия:

$$c = 0 \quad \text{при } y = 0; \qquad (12)$$

$$c = c_к \quad \text{при } y = \delta; \qquad (13)$$

от возможность определить постоянные a_1 и a_2.

Продолжать интегрирование за пределы плоскости $y = \delta$ не имеет зического смысла, так как в плоскости $y = \delta$ коэффициент диффузии ращается в нуль.

Приведенные выше оценки показывают, что конвекция обеспечивает держание постоянства концентрации в плоскости $y = \delta$ (иными слои, медленной стадией процесса является перенос вещества из плоско- $y = \delta$ к $y = 0$; перенос вещества из бесконечности к $y = \delta$ является строй стадией процесса).

С учетом граничных условий имеем окончательно

$$c(y) = \frac{c_{\text{к}}\int\limits_0^y \left(1-\frac{y}{\delta}\right)^{\left(\frac{K\delta^3}{D_0}-1\right)} \exp\left\{\frac{K\delta^3}{D_0}\left[\frac{y}{\delta}+\frac{1}{2}\left(\frac{y}{\delta}\right)^2\right]\right\}dy}{\int\limits_0^\delta \left(1-\frac{y}{\delta}\right)^{\left(\frac{K\delta^5}{D_0}-1\right)} \exp\left\{\frac{K\delta^3}{D_0}\left[\frac{y}{\delta}+\frac{1}{2}\left(\frac{y}{\delta}\right)^2\right]\right\}dy}.$$

Кривая $c(y)$ представлена на рис. 3. Она действительно может в первом приближении аппроксимирована прямой.

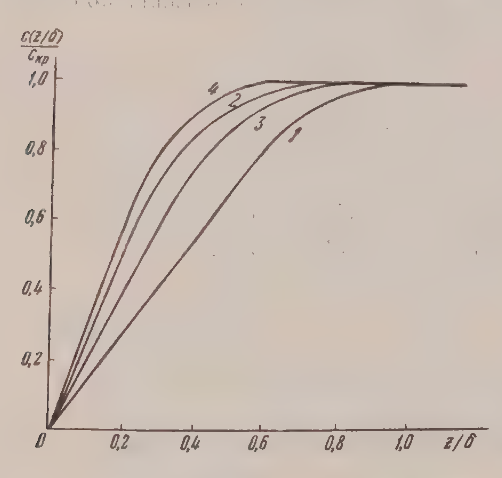


Рис. 3. Графики функций $c(z/\delta)/c_{\text{к}}$ при различных c_0: *1* — 100; *2* — 200; *3* — 300 и *4* — 400 *мг/см³*

Поток на поверхность д

$$j = D_0\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{D_0 c_{\text{к}}}{\delta I} = \frac{D_0 c_{\text{к}}}{\xi\delta I}\sqrt{\frac{\omega}{\nu_0}},$$

где

$$I = \int\limits_0^1 (1-t)^{\beta-1} e^{\beta\left(t+\frac{t^2}{2}\right)} d$$

и

$$\beta = \frac{K\delta^3}{D_0} = 0{,}256\cdot 10^4 a$$

в условиях опыта Ю. Цеханской. Интеграл вы лялся численно. При пр денном значении β он схо ся быстро. В результате чета получены следую значения потока:

$$j = AD_0 c_{\text{к}}\sqrt{\frac{\omega}{\nu_0}},$$

где число A зависит от концентрации раствора c_0 и имеет значения концентраций *мг/см³* соответственно: 100, $A = 6{,}06$; 200, $A = 6{,}61$; $A = 6{,}74$; 400, $A = 6{,}96$.

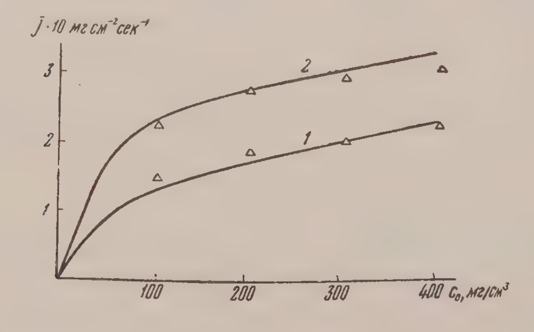


Рис. 4. Зависимость пото от c_0. Кривые *1* — для $\omega =$ об/мин. и *2* — для $\omega =$ об/мин. получены экспери тально, точки — теоретиче

Мы видим, что поток вещества оказывается слабо зависящим от центрации c_0 и пропорциональным $\sqrt{\omega}$.

Зависимость j от $c_{\text{к}}$, а не от c_0, связана таким образом с независим характером переноса вещества до плоскости, в которой $c = c_{\text{к}}$ и от э

…кости на поверхность диска. Перенос вещества в плоскость $c = c_к$ …ловлен в основном конвекцией.

…а рис. 4 изображена теоретическая и экспериментальная зависимости …ка j от концентрации раствора c.

…ы видим, что теоретические значения потока очень хорошо совпадают …меренными. Полученное выражение для плотности потока имеет об… характер для всех жидких растворов и критической области концент…й. Однако числовой коэффициент и его зависимость от c_0 связаны с чис…им значением постоянных ν_0, $\nu_к$, ν_1, и ξ_δ и у разных растворов могут …ь различное значение.

Выводы

. Прекращение диффузии в двойной жидкой системе в критической …сти обусловливает существенное изменение скорости гетерогенных …цессов.

…еобходим учет зависимости коэффициентов диффузии и вязкости от …нтрации растворенного вещества.

…. Основные предпосылки расчета диффузионного потока на вращаю…ся диск в условиях конвективной диффузии [4]/[1] остаются справедли…и и для двойных жидких систем в критической области.

…. Поток вещества в этих условиях на вращающийся диск слабо за…т от c_0, что связано с независимым характером переноса вещества из …конечности до плоскости, в которой коэффициент диффузии обра…тся в нуль, и от этой плоскости — до поверхности диска.

Поступила
3.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

…. В. Гиббе, Термодинамические работы, Гостехтеоретиздат, М.—Л., 1950.
…. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Л. Р. Линшиц, ДАН, **99**, 113, 1954.
…. В. Цеханская, Кандидатская диссертация, Москва 1955; Журн. физ. химии, **30**, 2315, 1956.
…. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд-во АН СССР, М., 1952.

…ONVECTIVE DIFFUSION IN A BINARY LIQUID SYSTEM IN THE CRITICAL REGION

***Yu. V. Ivanov* and *V. G. Levich* (*Moscow*)**

Summary

In the critical region owing to the fall in the diffusion current to zero the concentra… dependence of the diffusion and viscosity coefficients must be taken into account …he correlations of the convective diffusion theory.

On accounting for this dependence it becomes possible to derive a relationship be…en the flow of matter on the surface of a revolving disc and the concentration at in…ty, analogous to that in the ordinary theory where the diffusion and viscosity …ficients are considered constant.

The flow of matter is little dependent on the concentration at infinity, being mainly …rmined by the critical concentration.

The derived relations are in good agreement with experiments.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБЕЗВОДОРОЖИВАНИЯ СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

II. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ВАКУУМНОГО ОБЕЗВОДОРОЖИВАНИ И ИЗОТОПНОГО РАЗБАВЛЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СОРБИРОВАННОГО ВОДОРОДА

И. Ф. Тупицын и И. П. Твердовский

Проводя работу по электрохимическому изучению изменений со ния поверхности скелетного никелевого катализатора в процессе уд ния из него водорода легко гидрируемыми соединениями, мы устано возможность химического взаимодействия свободного от водорода кат затора с водным раствором щелочи [1]. Не исключено, что подобное имодействие обезводороженной поверхности никелевого катализа с водой может иметь место при нагревании его в вакууме в присутс водяных паров. Это могло бы привести к завышенным значениям при о делениях содержания сорбированного водорода во влажных обра катализатора вакуумным методом. В данном исследовании пред нята попытка выяснить, происходит ли дополнительное выделение в рода при вакуумном обезводороживании скелетного никелевого кат затора в атмосфере паров воды. Для измерения количества водор способного сорбироваться одним граммом скелетного никеля, в ра использован метод изотопного разбавления. Сущность метода сос в том, что при приготовлении катализатора для выщелачивания алю ния из Ni-Al сплава применялся раствор тяжелой щелочи с извест концентрацией дейтерия. Принималось, что дейтероводородная см насыщающая катализатор, имеет такой же изотопный состав, как и ис ная щелочь. Навеска дейтерированного никеля растворялась в кисл измерялись объем выделившегося газа и его изотопный состав. Отс легко можно найти объем водорода, заключенного в 1 *г* никеля. Важ преимущество метода изотопного разбавления по сравнению с другим вестными методами определения содержания сорбированного водор заключается в том, что вследствие полного разрушения кристалличес решетки никеля здесь достигается уверенность в полноте извлечения г Недостаток метода — некорректный учет эффектов, обусловленных хи ческой неидентичностью обыкновенного и тяжелого водорода.

Экспериментальная часть

На рисунке изображена схема установки, которая использовалась для пр дения вакуумных исследований. Установка снабжена одним U-образным маноме для измерения давлений, больших 1 *мм* рт. ст., и одним укороченным манометром М -Леод со шкалой, позволяющей измерять давления от $5 \cdot 10^{-4}$ до 1 *мм*. Перед опы сосуд *1* с мокрым образцом скелетного никеля соединялся шлифом с остальной у новкой и откачивался до полного удаления из системы воздуха. Затем сосуд *1* на вался до 100—300° С. Во время нагревания сосуда *1* его шлиф охлаждался током лодного воздуха. Водород, выделяющийся из металла, проходил через ловушки *7* охлаждаемые жидким воздухом. После прекращения выделения газа и установле постоянного давления в системе весь водород из сосуда *1* перекачивался в часть си мы, служащей для проведения измерений. По давлению выделившегося газа и вестному объему системы вычислялся объем водорода при давлении = 1 *атм.* перепускной колбы *12* в сосуд *1* вводился очищенный азот. Затем сосуд *1* с катал

…ром отсоединялся от установки и взвешивался. В некоторых опытах навеска скелет…го никеля после извлечения водорода растворялась в кислоте и анализировалась … содержание никеля.

В другой серии опытов применялась несколько отличная методика. Здесь не про…дилось никакой конденсации пара в охлажденных ловушках. После прекращения

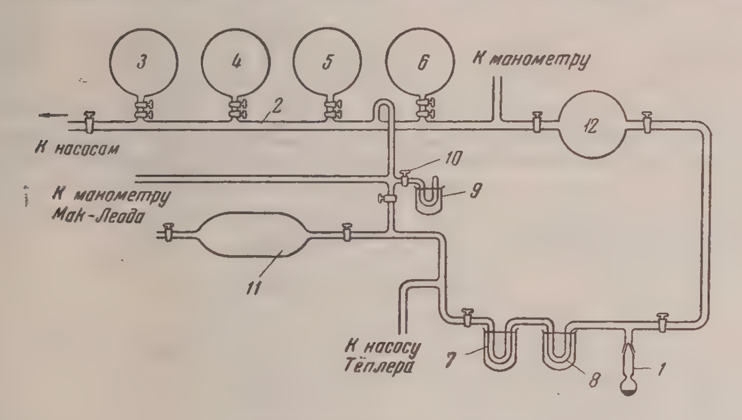


Схема вакуумной установки

нагревания сосуда *1* (которое, как правило, длилось 1 час) печь выключалась, и установка охлаждалась до комнатной температуры в течение 4—6 час.

Измерялось суммарное давление: оно складывается из давления выделившегося водорода и давления паров воды при температуре опыта. Величины давления водяных паров брались из таблиц [2].

Табл. 1 дает представление о результатах этих опытов. Данные, полученные по второму методу и по первому, сходятся достаточно хорошо.

Таблица 1

Данные опытов по нагреванию в вакууме свежеприготовленного мокрого катализатора
(объем системы 1333 *мл*)

Температура нагрева сосуда, °С	Температура после охлаждения установки, °С	Давление паров: H_2O после охлаждения, *мм* рт. ст.	Суммарное давление в системе, *мм* рт. ст.	Давление водорода в системе, *мм* рт. ст.	Вес порошка катализатора, *г*	Объем H_2, приходящегося на 1 *г* порошка, *мл/г*	Примечание
250	20,1	17,5	127,1	109,6	3,50	54,8	
300	22,0	19,8	88,0	68,2	1,74	68,4	
300	23,0	21,0	74,1	53,1	1,95	47,6	
300	24,0	24,0	66,0	42,0	1,65	55,1	Длительность нагрева 4 часа
300	21,5	19,2	64,3	45,1	1,60	49,3	
300	—	—	—	67,4	2,14	55,2	
300	—	—	—	49,0	1,76	48,7	
300	—	—	—	61,9	1,77	60,6	
300	—	—	—	112,1	3,62	64,9	Длительность нагрева 4 часа
500	—	—	—	78,1	2,55	53,6	
800	—	—	— —	42,1	1,34	55,0	Образец непирофорен

Вслед за измерениями количества водорода, выделяющегося при нагревании скелетного никеля в атмосфере паров воды, проводились опыты по обезводороживанию в вакууме высушенных образцов катализатора. Проведение процесса вакуумного обезводороживания в аппаратурном и методическом отношениях вполне аналогично описанным выше измерениям. Особое внимание уделялось получению совершенно сухих образцов. Для удаления следов влаги из скелетного никеля последний многократно промывался абсолютным этиловым спиртом и безводным бензолом. Образец

катализатора, суспендированный в бензоле, помещался в сосуд *1* и производилась с
качка бензола. Отдельными опытами установлено, что при комнатной температу
водород из никеля не извлекается. Когда начинался десорбция больших количе
водорода ($t > 100°$C), катализатор обнаруживал большую склонность к распылен

Для предотвращения попадания в коммуникации распыляющегося катализатс
в сосуд *1* вставлялся легкий тампон из стеклянной ваты.

В табл. 2 приведены результаты вакуумных опытов. Практичес
полное удаление водорода из катализатора происходит в сравнитель

Таблица 2

Данные о содержании водорода в свежеприготовленных образцах скелетного никелевого катализатора, полученные вакуумным методом

Температура нагрева сосуда, °C	Давление выделившегося водорода *мм* рт. ст.	Вес сухого порошка, *г*	Вес никеля после анализа образца, *г*	Объем водорода, заключенного в 1 *г* порошка, *мл/г*	Примечание
250	26,1	2,22	2,13	20,6	
300	27,1	2,16	2,04	21,9	
300	18,2	1,36	—	23,4	
300	48,0	3,39	3,19	24,8	
300	46,9	3,80	—	22,0	Длительность нагревания 4 часа
800	23,5	1,76	—	23,4	Образец не пирофорен
800	30,0	1,91	—	27,6	
800	16,5	1,18	—	24,5	То же

узком температурном интервале 100—300° С. Первоначально наблю
дается быстрое выделение газа, которое постепенно замедляется вплоть д
полного прекращения. Порошок никеля, нагретый до 300° С, пирофорен
При повышении температуры нагрева до 800° С пирофорность утрачи
вается.

При определениях содержания сорбированного водорода методом
изотопного разбавления для каждого опыта в отдельности готовилас
порция дейтерированного скелетного катализатора.

С этой целью 5 *г* 50%-ного Ni-Al сплава обрабатывалось в течение 2 час. 75—80 *м*
20%-ного раствора едкого натра с известной концентрацией дейтерия. Щелочь во
время кипячения дважды сменялась. Готовый катализатор переносился в «утку» для
гидрирования, отделялся от щелочи, промывался водой и нацело разрушался избытком
соляной кислоты (1 : 1), подаваемой через капельную воронку утки. Выделяющийся
водород поступал в приемник, где измерялся его объем; затем он высушивался и, наконец, сжигался над окисью меди. Вода конденсировалась в охлаждаемом кварцевом
сосуде и анализировалась на содержание дейтерия капельным методом [3].

Таблица 3

Данные о содержании сорбированного водорода в свежеприготовленных образцах дейтерированного катализатора

Концентрация дейтерия в исход. растворе щелочи, вес. %	Объем смеси H_2+D_2 после растворения никеля, *мл*	Концентрация дейтерия в воде после сжигания смеси H_2+D_2, вес. %	Вес никеля, содерж. в исходн. образце катализатора, *г*	Объем газа заключен. в 1 *г*, *мл/г*	Примечание
48,3	1477	2,24	2,492	26,2	
43,6	1435	1,70	2,324	24,1	
47,3	1605	1,75	2,613	22,8	Образец подвергался длит. обраб. H_2O
41,1	1358	1,39	2,226	20,7	То же
18,2	1310	0,61	2,331	18,7	
18,2	1075	0,55	1,850	17,8	
87,3	1390	3,64	2,242	25,8	
90,2	1320	2,75	2,091	19,2	

олученные опытные данные приведены в табл. 3. В двух опытах (см. ечание) дейтерированный катализатор после приготовления допольно промывался большим количеством воды, а затем встряхивался дой на «трясучке» в течение 20 мин. в атмосфере азота. Как показал , замещение дейтерия, заключенного в скелетном катализаторе, на род жидкой воды отсутствует.

айденные значения $q_{H_2} \approx 18-26$ *мл/г* не зависят от концентрации ерия в газе, насыщающем катализатор (18 или 48 и 90%).

ля оценки изотопного эффекта представлялось целесообразным прои изучение изотопного состава тяжелого едкого натра до и после выщевания сплава Ni-Al. Однако изменений содержания дейтерия в расе NaOD нам обнаружить не удалось, по-видимому, из-за большого тка тяжелой воды против стехиометрического количества.

Обсуждение результатов

Iз полученных результатов видно, что среди различных факторов, щих служить источником ошибок в определениях величины q_{H_2} вакуым методом, наиболее значительным по своему влиянию безусловно яется действие влаги на поверхность обезводороженного никеля. Знае этого фактора в процессе вакуумного обезводороживания настолько ико, что при условии достаточной влажности бо̀льшая часть извлечен водорода — в наших опытах 25—40 *мл* H_2/*г* — может быть обязана ими происхождением протеканию химической реакции — $Ni \rightarrow Ni(OH)_2$. ой связи мы укажем на измерения величины q_{H_2}, выполненные Буго вакуумным методом. Более внимательное рассмотрение условий ведения обезводороживания у Буго показывает, что фактически опыты казанном исследовании проводились в присутствии водяных паров ı собирания выделяющегося водорода система соединялась с резервуа, заполненным водой; кратковременная откачка сосуда с катализато перед опытом не могла обеспечить полной осушки влажного образца р.). Следовательно, результат Буго ($q_{H_2} \approx 140$ *мл* H_2/*г*) нуждается ущественном исправлении.

Сопоставлением данных, найденных двумя взаимно дополняющими и имно корректирующими друг друга методами — вакуумным и изотопи — установлено, что содержание водорода в катализаторе составляет реднем 20—23 *мл* H_2 на 1 *г* сухого порошка*.

Наши опытные данные о величине q_{H_2} находятся в качественном сосии с соответствующими данными, полученными по методу Мозинго . Правда, известные из литературы значения q_{H_2}, определенные методом зинго, относятся к таким образцам скелетного катализатора, которые овились путем обработки сплава щелочью в течение 6—8 час. при температурах 50—80° С, между тем как образцы, используемые в нашем ледовании, выщелачивались в течение двух часов при 105° С. Однако личение температуры выщелачивания приводит не к увеличению, а езкому уменьшению содержания сорбированного водорода в образце . [6]). Что же касается увеличения длительности нагревания катализаа, то оно не должно ощутимо сказываться на величине q_{H_2}; известно, после окончания процесса выщелачивания заметное выделение водоа прекращается.

Обезводороженные в вакууме при 200—300° С образцы скелетного келевого катализатора весьма пирофорны. Это заставляет думать, что

---

* Необходимо отметить, что при помощи кетона Михлера, антрахинона и некото других веществ из скелетного никелевого катализатора удается извлечь макси 22,4 *мл* H_2/*г* [5]. Однако авторы работы [5] считают, что при этом снимается лишь ерхностно-адсорбированный водород, а так называемый «структурный» водород ается в катализаторе.

пирофорность скелетного никеля обусловлена не присутствием і больших масс сорбированного водорода (см. [7, 8]), а является сі вом поверхности мелкодисперсного никеля.

Выводы

1. Для определения количества водорода, содержащегося в скел никелевом катализаторе, разработан метод изотопного разбавл Сопоставлением данных, полученных изотопным и вакуумным мето, установлено, что содержание водорода в исследуемом катализатор ставляет в среднем 20—23 *мл* H_2/*г* сухого порошка.

2. Найдено, что влажные образцы скелетного никеля при нагре в вакууме до температур, превышающих 100° С, химически реаги с парами воды; при этом могут выделяться значительные количества рода.

Институт прикладной химии
Ленинград

Поступил
3.XI.19

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Ф. Тупицын и И. П. Твердовский, Журн. физ. химии, 32, 349,
2. Справочник химика, т. 1, Госхимиздат, 1952, стр. 596.
3. А. И. Шатенштейн, Я. М. Варшавский, Е. А. Израиле Н. М. Дыхно, Е. Н. Звягинцева, Е. А. Яковлева, В. Р. К наченко, Изотопный анализ тяжелой воды, Изд-во АН СССР, Москва,
4. J. Bougault, E. Cattelain, Bull. soc. chim. France (5), 5, 1699,
5. Л. Х. Фрейдлин, Н. И. Зиминова, ДАН, 74, 955, 1950.
6. R. Mozingo, Journ. Amer. Chem. Soc., 65, 1013, 1943.
7. Г. Г. Уразов, Л. М. Кефели, С. Л. Лельчук, ДАН, 55, 745, 194
8. Н. Г. Севастьянов, Рентгеновское исследование катализаторов, С в сборнике «Рентгеновские методы исследования в химической промышленн Госхимиздат, 1953, стр. 85.

AN INVESTIGATION INTO THE PROCESS OF DEHYDROGENATION OF A SKELETON NICKEL CATALYST

II. THE USE OF VACUUM DEHYDROGENATION AND ISOTOPIC DILUTION METHOD TO DETERMINE THE QUANTITY OF SORBED HYDROGEN

I. F. Tupitsyn and *I. P. Tverdovskiĭ* *(Zeningrad)*

Summary

A method of isotopic dilution has been developed for determining the quanti hydrogen contained in a skeleton nickel catalyst. By a comparison of the data obt by the vacuum and isotopic methods it was established that the catalyst investi contained an average of 20—23 *ml* H_2 per gram of dry powder.

It was found that moist specimens of skeleton nickel may react with water vap being heated in vacuum to temperatures above 100° C and may thus evolve conside amounts of hydrogen.

Ж У Р Н А Л   Ф И З И Ч Е С К О Й   Х И М И И

XXXII   1 9 5 8   № 3

ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ ГИДРАТАЦИИ МЕТИЛОВОГО СПИРТА МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Г. С. Каретников

Общая теория растворов имеет фундаментальное значение для физико-имического анализа. Трудности, встречающиеся в настоящее время при зучении теории растворов с целью определения его термодинамических зойств путем вычисления, упираются в установление структуры раствора, построение определенной модели. Построение модели раствора дает зможность вычислять термодинамический потенциал более рацио-альным и физически обоснованным способом.

Еще в 1921 г. А. А. Лебедев на примере стеклообразных веществ [1, 2], а затем 1929 г. Стюарт [3, 4] экспериментально, рентгенографическим методом, доказали, то жидкости сохраняют частично кристаллическое строение. Они показали, что мо-екулы жидкости расположены в порядке, близком к кристаллическому, но не тож-ественном ему. В жидкости имеется лишь ближний порядок, который был назван ква-икристаллическим.

В. И. Данилов [5] наблюдал аналогичную картину у растворов. Если раньше сследование структуры растворов сводилось к определению химических соединений ежду растворителем и растворенным веществом, то теперь оно сводится к определению оличества молекул растворителя, окружающих молекулу растворенного вещества, . е. числа молекул, входящих в сольватную оболочку [6].

В настоящей работе предлагается применить к исследованию струк-туры раствора метод комбинационного рассеяния.

Спектры комбинационного рассеяния дают возможность судить о колебательном внутримолекулярном движении. Оно зависит от прочности химической связи в моле-куле, от масс атомов, принимающих участие в колебательном движении и от расстояния между колеблющимися атомами. Взаимодействие между молекулами растворителя и молекулами растворенного вещества складывается из ориентационного, индукцион-ного и дисперсионного эффектов [7, 8].

Были попытки создать теорию межмолекулярного взаимодействия для коли-чественного расчета энергии [7, 8], но пока эти теории имеют большие недостатки [9] и носят лишь качественный характер.

Силы межмолекулярного взаимодействия могут сами проявляться в спектре комбинационного рассеяния, но так как энергия этого взаимодействия очень мала 1,5 *ккал/моль*), то линии, соответствующие колебаниям по межмолекулярным свя-зям, лежат близко к сильно переэкспонированной возбуждающей линии классического рассеяния, и экспериментальное их исследование крайне трудно.

В целом ряде работ по исследованию спектров комбинационного рассеяния жид-костей указывается на изменение волновых числе некоторых линий относительно спектра газообразного состояния [10—12], что связано, очевидно, с влиянием меж-молекулярного взаимодействия одинаковых молекул на спектр комбинационного рассеяния.

При сравнении спектра комбинационного рассеяния раствора со спектром рас-творителя обнаруживается в целом ряде случаев изменение, аналогичное описанному выше в расположении спектральных линий, принадлежащих растворителю [10, 13—15]. Почти во всех приведенных примерах внимание авторов было обращено на изу-чение спектроскопического проявления водородной связи. Оно сказывается в сильном расширении линии, соответствующей валентному колебанию по связи O — H, пре-вращении ее в широкую полосу (до 200 $см^{-1}$) и в смещении этой полосы в сторону мень-ших значений волновых чисел по отношению к линии невозмущенной молекулы [16, 17].

Вполне понятно, что водородная связь оказывает сильное влияние на колебания молекулы. Во-первых, ее энергия во много раз больше энергии межмолекулярного

взаимодействия и, во-вторых, ее воздействие на колебания по связи O — H дв
стороннее. Схематически можно представить водородную связь между молекул
спирта следующим образом:

```
            R            R
            |            |
            O            O
          ⋰   ╲        ⋰   ╲
  — H          H      H      H
                ⋱   ╱          ⋱
                  O
                  |
                  R
```

Каждая группа O — H находится под влиянием двух водородных связей. Однако
блюдения здесь осложняются тем, что сама полоса O — H, колебания представл
большой набор отдельных линий [18], и наблюдения за смещением максимума кра
затруднено.

Кришнамурти [19] при изучении спектра комбинационного рассеяния водн
раствора метилового спирта обратил внимание на изменение в положении спектра
ной линии, соответствующей валентному колебанию по связи C — O. Замеры, про
веденные им с большой тщательностью, показали, что волновое число этой линии с
зилось с 1034 $см^{-1}$ у чистого жидкого метилового спирта, до 1018 $см^{-1}$ у его водн
раствора. Относительное смещение составило ~ 1,5%.

Короку и Накамура повторили это исследование, обращая главное внимание
спектр H_2O [20], а в последней работе [21] отмечается также изменение волнового чис
линии C — O колебания и указывается, что ассоциация молекул метилового спирта
дает изменения волнового числа этой линии, что было доказано экспериментом с
менением температуры. Изменение же в спектре раствора авторы объясняют гидра
цией молекулы спирта.

Экспериментальная часть

Были изучены спектры комбинационного рассеяния водных растворов метил
вого спирта в большом диапазоне концентраций, от чистого метилового спирта до ра
творов 3 *моль/л*. Метиловый спирт был тщательно обезвожен путем четырехчасово
кипячения над CaO и перегонкой. Полученный метиловый спирт имеет т. кип. 64,7°
n_D^{15} 1,3312, d_4^{20} 0,791. Вода перегонялась дважды над $KMnO_4$. Спектры комбинацио
ного рассеяния снимались на отечественном светосильном трехпризменном спектр
графе ИСП-51, с камерой $F=270$ *мм* и линейной дисперсией при $F=5000$ Å — 47 Å/*м*
при 4000 Å — 19 Å/*мм*.

В качестве источника света была взята одна ртутно-кварцевая лампа ПРК-2, п
мещенная в осветитель формы эллипсоида вращения параллельно кювете с исследу
мым раствором. Между кюветой и лампой помещался только тепловой фильтр (свет
фильтр для общей массы экспериментов не применялся). Возбуждение производило
всеми линиями видимого ртутного спектра. Применялись фотопластинки «изоортохром
1200 XD, проявление велось 5 мин.

Входная щель спектрографа устанавливалась 0,1 *мм* для спектра комбинацио
ного рассеяния и 0,01 *мм* для спектра железа, который фотографировался при помощ
призмы сравнения. Экспозиция съемки спектра комбинационного рассеяния равн
лась 2 часам, а спектра железа — 7 сек.

Для определения точных значений волновых чисел линий комбинационного рас
сеяния были произведены снимки спектров, приготовленного нами метилового спирт
со стеклянными светофильтрами из комплекта спектрографа, выделяющими поочередн
линии ртути 4047 и 4358 Å.

Значения волновых чисел линий во всех измерениях определялись на компаратор
путем интерполяции по спектру железа, который фотографировался рядом с кажды
спектром комбинационного рассеяния. Для достижения требуемой точности замер
производились по пяти раз для каждого отсчета. По созданному автором настояще

Таблица 1

Интерпретация колебаний	Значения волновых чисел в $см^{-1}$ линий, возбужденных от		Значения волновых чисел по [23], в $см^{-1}$
	k ртути	*l* ртути	
ν_π (C—O)	1034,0	1034,3	1033
δ_σ (CH_3)	1462,0	1462,9	1462
ν_π $(CH_3)+2\delta$ (CH_3)	2834,5	2835,2	2835
ν_π $(CH_3)+2\delta$ (CH_3)	2942,8	2942,8	2944
ν (O—H)	3380±40	—	3380±100

ноты атласу и таблице [22] вычислялись значения волновых чисел всех замеров бралось среднее из пяти измерений. Кроме того, делался замер и расчет для линии 46 Å ртути и учитывалась поправка на линейное смещение спектра железа относительно спектра комбинационного рассеяния.

Значения полученных волновых чисел линий комбинационного рассеяния CH_3OH и известные по литературным данным [23] приводятся в табл. 1. В этой же таблице приводится интерпретация колебаний.

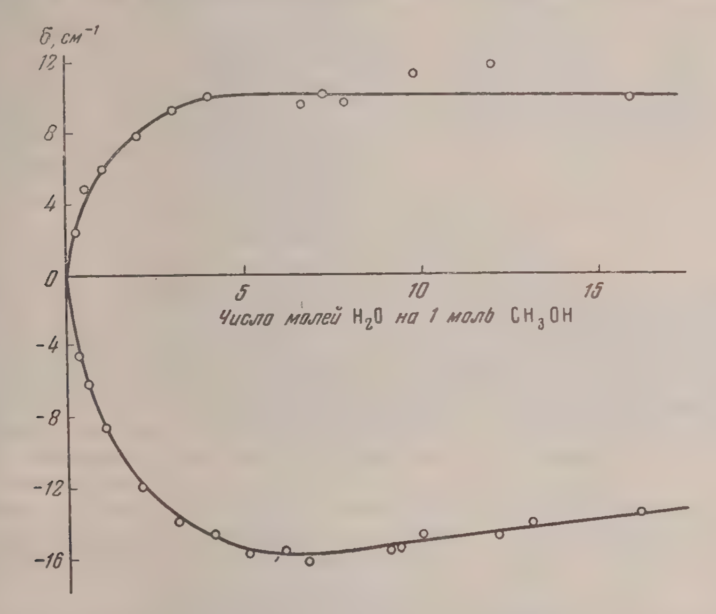


Рис. 1. Зависимость смещения линии комбинационного рассеяния от концентрации воды: *1* — (2942,8 *см*) от *k*-линии ртути, *2* — (1034,3 *см*) от *e*-линии ртути

Как видно из таблицы, значения волновых чисел хорошо сходятся со значениями, приведенными в литературе. Спектры комбинационного рассеяния растворов метилового спирта в воде снимались без светофильтра (этим достигалось снижение экспозиции, так как любой светофильтр пропускает около 50% световой энергии выделяемой линии). На одном снимке получались спектры, возбужденные и от *e*- и от *k*-линий ртути, а вышеуказанные атлас и таблица помогали легко отнести измеряемую линию к определенной возбуждающей линии ртути.

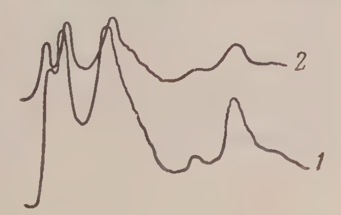


Рис. 2. Участки микрофотограмм спектров: *1* — чистого метилового спирта; *2* — водного раствора CH_3OH (c=3,07 *моль/л*)

На одну фотопластинку фотографировалось до пяти спектров. В табл. 2 приведены значения волновых чисел линий комбинационного рассеяния водных растворов метилового спирта и величины смещений относительно чистого метилового спирта. Изменения волновых чисел даются на рис. 1. Каждая полученная спектрограмма фотометрировалась на саморегистрирующем микрофотометре, который был сконструирован и смонтирован автором совместно с Г. Р. Бартини путем незначительного изменения устройства микрофотометра МФ-2 [24]. На рис. 2 даны микрофотограммы спектров чистого метилового спирта и водного раствора (c = 3,07 *моль/л*).

Таблица 2

Число молей H_2O на 1 моль CH_3OH	ω_1 от *e*-линии ртути, *см*$^{-1}$	δ_1, *см*$^{-1}$	ω_2, от *k*-линии ртути, *см*$^{-1}$	δ_2, *см*$^{-1}$	Число молей H_2O на 1 моль CH_3OH	ω_1 от *e*-линии ртути, *см*$^{-1}$	δ_1, *см*$^{-1}$	ω_2 от *k*-линии ртути, *см*$^{-1}$	δ_2, *см*$^{-1}$
0	1034,3	0	2942,8	0	6,64	1017,9	—16,4	2952,5	9,7
0,25	1029,7	— 4,6	2945,1	2,3	7,29	—	—	2953,1	10,3
0,50	1028,2	— 6,1	2947,7	4,9	7,94	1018,6	—15,7	2952,6	9,8
1,0	1025,7	— 8,6	2948,7	5,9	9,0	1018,5	—15,8	—	—
2,0	1022,4	—11,9	2950,6	7,8	9,22	1018,6	—15,7	—	—
3,0	1020,5	—13,8	2952,2	9,4	9,87	1019,3	—15,0	2954,4	11,6
4,0	1019,6	—14,7	2952,9	10,1	12,0	1019,1	—15,2	2954,8	12,0
5,0	1018,5	—15,8	—	—	13,0	1019,8	—14,5	—	—
6,0	1018,4	—15,9	—	—	16,0	1019,2	—15,1	2953,0	10,2

Обсуждение результатов

Кришнамурти [19] доказал, что удаление молекул спирта друг о друга не ведет к изменению колебаний по связям С — О и С — Н.

Наблюдаемое в данной работе изменение в спектре водных растворо метилового спирта не связано, следовательно, с нарушением водородно связи, а является следствием гидратации молекул метилового спирта. З это предположение говорит постепенное, плавное изменение волновог числа С — О колебания, достигающее определенного значения. Посте пенное увеличение возмущения связи С — О с увеличением концентраци воды можно объяснить формированием гидратной оболочки, непосред ственно воздействующей на связь С — О. Причем очевидно, что возму щающее действие каждой последующей молекулы, присоединяющейс к молекуле спирта, меньше действия предыдущей.

Аналогичное описанному смещению наблюдается у линии 2942,8 *см*$^{-1}$ (рис. 1), но в данном случае с ростом концентрации воды происходит н уменьшение волнового числа, а увеличение. Максимальное смещени наблюдается уже при соотношении в растворе 4 моля воды на 1 мол метилового спирта. Это доказывает, что при таком соотношении спирт и воды в растворе прекращается возмущающее действие гидратной обо лочки на связь С — Н.

Так как каждая молекула воды может входить в гидратные оболочки спирта, ориентируясь положительным полюсом к связи С — О, а отрица тельным — к связи С — Н соседней молекулы, общее число молекул воды входящих в гидратную оболочку одной молекулы метилового спирта равно семи.

В заключение выражаю благодарность профессору С. В. Горбачеву за ценные указания по работе.

Выводы

1. Применен метод комбинационного рассеяния для изучения гидратации молекул в растворе.
2. Установлена зависимость С — О и С — Н колебаний CH_3OH от концентрации воды в растворе.
3. Установлено число молекул воды, входящих в гидратную оболочку С — О и С — Н групп молекулы метилового спирта.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
12.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

А. Лебедев, Труды ГОИ, 2, № 10, 1921.
А. Лебедев, Изв. АН СССР, сер. физ., 4, 584, 1940.
W. Stewart, E. W. Skinner, Phys. Rev., 31, 1, 1929.
W. Stewart, Phys. Rev., 31, 175, 1929.
И. Данилов, Рассеяние рентгеновых лучей в жидкостях, Л.—М., 1935.
К. Семенченко, Ж неорган. химии, вып. 6, 1131, 1956.
Buchheim, Phys. Zs., 36, 694, 1935.
В. Волькенштейн, Усп. физ. наук, 18, 153, 1937; Строение и физические свойства молекул, М.—Л., 1955.
Д. Соколов, Докторская диссертация, 1952.
С. Ландсберг, Изв. АН СССР, сер. физ., 3, 373, 1938.
Я. Яковлев, Изв. АН СССР, сер. физ., 9, 194, 1945.
Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИИЛ, М., 1949.
С. Ландсберг, ДАН 18, 549, 1938.
И. Малышев, ДАН, 20, 675, 1939.
И. Малышев, Изв. АН СССР, сер. физ., 5, 13, 1941.
И. Батуев, Журн. физ. химии, 23, 1399, 1940; 24, 381, 1950.
И. Батуев, Изв. АН СССР, сер. физ., 14, 429, 1950.
Н. Андреев, Т. Г. Баличева, ДАН, 90, 149, 1953.
rishnamurty, Ind. Journ. Phys., 6, 401, 1931.
oroku, Nakamura, Tohôku Univ., Science Repts. first ser., 35, 1, 51.
акамура Кобата, Бусэйрон кэнко, 85, 36, 1955.
С. Каретников, Спектрохимия, практические работы по физ. химии под ед. С. В. Горбачева, Изд-во МХТИ им. Менделеева.
. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, ИИЛ, Л.—М., 1952.
С. Коретников и Г. Р. Бартини, Зав. лаб., 5, 635, 1957.

MAN SPECTROSCOPIC STUDY OF THE HYDRATION OF METHYL ALCOHOL

***G. S. Karetnikov** (Moscow)*

Summary

he effect of water on the Raman spectrum of methyl alcohol in aqueous solutions een studied. A change in the spectrum was found, associated, according to the or's belief, with interaction between methyl alcohol and water molecules. The water cules were observed to affect the C—O and C—H bond vibrations differently. With ase in methyl alcohol concentration the C—O bond is weakened, whereas the C — H is strengthened. The change in the spectrum occurs up to a definite limit of conation.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕ[М] С НЕМАКСИМАЛЬНЫМ РАНГОМ МАТРИЦЫ КОНЦЕНТРАЦ[ИЙ]

Л. С. Палатник, А. И. Ландау и В. С. Зорин

При изучении диаграмм равновесия можно использовать основной метод то[поло]гии — метод разбиения геометрических фигур на простейшие элементы — симпл[ексы] [1]. Такими элементами диаграмм являются гиперконноды [2]. Этот метод может [зна]чительно облегчить не только изучение топологии диаграмм, но и аналитич[еское] исследование условий равновесия фаз.

В настоящей работе мы рассмотрим указанным способом диагра[ммы] равновесия систем, в которых возможны состояния с ненулевым де[фек]том матрицы концентраций σ. Эти системы имеют сходные свойст[ва с] системами, число фаз которых больше числа компонентов: $r > n$ [или] $\varkappa > 0$, где $\varkappa$ — наибольшее из чисел $(r-n)$ и 0:

$$\varkappa = \max\{r-n, 0\}.$$

Лишь в подобных системах с $\varkappa > 0$ или $\sigma > 0$ возможно протека[ние] нонвариантного процесса. В работах [3,4] показано, что в таком [про]цессе число независимо изменяющихся масс m_j фаз при неизмен[ной] массе M всей системы равно $\varkappa + \sigma$, причем возможная величина $\varkappa$ [...] определяется матричным условием равновесия фаз:

$$\varkappa + \sigma \leqslant 2,$$

и системы с $\varkappa + \sigma = 1,2$ находятся соответственно в моновариантном [и] нонвариантном состоянии.

Эти результаты были получены на основе аналитического исслед[ова]ния условий равновесия фаз. Теперь мы рассмотрим некоторые вопр[осы] топологии диаграмм равновесия упомянутых систем.

В используемых нами обозначениях состояние системы на диагра[мме] равновесия описывается следующей матрицей величин:

$$\left(\begin{array}{cccc|c} x_{11} & x_{12} & \ldots & x_{1r} & X_1 \\ x_{21} & x_{22} & \ldots & x_{2r} & X_2 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ x_{n1} & x_{n2} & \ldots & x_{nr} & X_n \\ f_1 & f_2 & \ldots & f_r & F \\ q_1 & q_2 & \ldots & q_r & Q \end{array}\right),$$

где F и Q — определенные два параметра из числа параметров P, T, [V,] S, представляющих собой давление, температуру, объем и энтроп[ию] системы, отнесенные к единице массы; f_j и q_j — соответствующие па[ра]метры из следующих четырех: p_j, t_j, v_j и s_j — давление, температу[ра,] удельный объем и удельная энтропия j-й фазы. X_i — концентрация i

…понента в системе: x_{ij} — концентрация i-го компонента в j-й фазе; … r — числа компонентов и фаз системы.

Указанную матрицу без последнего столбца будем называть матрицей …ояний системы, а с этим столбцом — расширенной матрицей состоя…. При этом матрицу, соответствующую диаграмме с осями давления, …пературы и концентраций компонентов (P, T, X_i), а также ее ранг …ефект обозначим через $\mathfrak{M}'$, R' и σ', а матрицу, соответствующую …грамме на осях V, S, X_i, и ее ранг и дефект — через $\mathfrak{M}''$, R'' и σ''. …щей частью всех этих матриц является матрица концентраций $\mathfrak{M} = \| x_{ij} \|$ ($i = 1, 2, \ldots, n$; $j = 1, 2, \ldots . r$) с рангом R и дефектом σ.

Некоторое число r_1 столбцов соответствующей матрицы дают матрицу …центраций или матрицу состояний r_1 фаз системы ($r_1 \leqslant r$).

Отдельные же столбцы матриц представляют собою векторы состава … $\mathbf{B}_j = \mathbf{B}_j(x_{1j}, x_{2j}, \ldots, x_{nj})$ и системы $\mathbf{A} = \mathbf{A}(X_1, X_2 \ldots, X_n)$ или векторы …стояний $\mathbf{B}_j' = \mathbf{B}_j'(x_{1j}, x_{2j}, \ldots, x_{nj})\ p_j, t_j)$, $\mathbf{A}' = \mathbf{A}'(X_1, X_2, \ldots, X_n, P, T)$, … $= \mathbf{B}_j''(x_{1j}, x_{2j}, \ldots, x_{nj}, v_j, s_j)$, $\mathbf{A}'' = \mathbf{A}''(X_1, X_2, \ldots, X_n V, S)$ и др.

Области особенностей диаграмм равновесия. Гиперконноды систем с немаксимальным рангом …трицы концентраций. Гиперконноду можно определить как …ножество состояний r-фазной n-компонентной системы с заданными …тенсивными параметрами фаз [2]. Отсюда следует, что ее уравнения …лучае диаграммы на осях P, T, X_i представляют собою соотношения, …орым должны удовлетворять параметры P, T, X_i при заданных век…ах состояний фаз $\mathbf{B}_j'$. Такими уравнениями, ввиду равенств:

$$p_j = P,\ t_j = T \quad (j = 1, 2, 3, \ldots, r) \tag{4}$$

…являются условия фиксирования давления и температуры

$$P = P_0,\ T = T_0 \tag{5}$$

…соотношения, выражающие закон сохранения масс компонентов:

$$\sum_{j=1}^{r} m_j x_{ij} = M X_i \quad (i=1, 2, \ldots, n). \tag{6}$$

…равнениям (5), ввиду выполнения условий (4) и равенства

$$\sum_{j=1}^{r} m_j = M, \tag{7}$$

…ждественны следующие два соотношения:

$$\sum_{j=1}^{r} m_j p_j = MP, \tag{8}$$

$$\sum_{j=1}^{r} m_j t_j = MT. \tag{9}$$

…этому уравнения гиперконноды можно записать так:

$$\sum_{j=1}^{r} m_j B_j' = MA'. \tag{10}$$

Это параметрические уравнения симплекса [2] с вершинами B_j'. Равен…ва (4) и условия немаксимальности ранга только проектируют этот …мплекс на некоторую гиперплоскость.

Легко убедиться, что размерность той гиперплоскости, которой п надлежит этот симплекс, равна

$$l = R' - 1,$$

где R' — ранг матрицы состояний $\mathfrak{M}'$ [см. матрицу (1) при $F =$ $Q = T$, $f_j = p_j$ и $q_j = t_j$]. Любой определитель этой матрицы, вви условий (4) и соотношений:

$$\sum_{i=1}^{n} x_{ij} = 1 \ (j = 1, 2, \ldots, r)$$

может быть представлен в виде линейной комбинации определител того же порядка, составленных из элементов матрицы концентрац Из этого следует равенство рангов:

$$R' = R.$$

Максимально возможные ранги ввиду $r \leqslant n + 2$ равны

$$R_{\text{макс}} = r - \varkappa,$$

$$R'_{\text{макс}} = r,$$

откуда

$$R = r - \varkappa - \sigma,$$

$$R' = r - \sigma',$$

и на основании равенства (13) получаем

$$\sigma' = \varkappa + \sigma.$$

Таким образом, при числе фаз больше числа компонентов матрица сост ний $\mathfrak{M}'$ имеет дефект $\sigma^1 = \varkappa$ тождественно во всей области разделения ф Дефект матрицы концентраций дополнительно увеличивает дефект м рицы $\mathfrak{M}'$ на σ единиц.

Учитывая (9), (17) и (18) получаем размерность гиперконноды равн

$$l = r - 1 - \varkappa - \sigma.$$

Размерность же невырожденного симплекса с r вершинами равна $r-$ Следовательно, при $\varkappa + \sigma > 0$ гиперконноды на диаграмме P, T, представляют собою вырожденные симплексы [5—6] с кратностью выро дения (число вырождающихся размерностей) $\varkappa + \sigma$. Такие гиперк ноды будем называть вырожденными.

Таким образом наличие у системы моновариантных и нонвариантн состояний [3, 4] при $\sigma > 0$ или при $\varkappa > 0$ приводит к одинаковым о бенностям в топологии диаграмм равновесия, к наличию вырожденн гиперконнод.

Множество всех вырожденных гиперконнод r-фазной n-компонент системы будем называть областью особенностей в данной r-фазной ласти разделения. Если в данной области разделения нет невырожденн гиперконнод, что имеет место при $\varkappa > 0$, а также при тождественных ус виях дефекта матрицы концентраций, то в этом случае вся область раз ления фаз будет представлять собою область особенностей. В общем случае область особенностей составляет лишь часть области разделен

Множество гиперконнод данной r-фазной n-компонентной систе образует r-фазную область разделения диаграммы, а множество их г ниц — границы этой области. При вырождении симплекса его грани

ачно совпадают друг с другом. Следовательно, вырождение гиперкон- приводит к соприкосновению границ области разделения, и эта об- асть касания границ является областью особенностей. В случае тождест- енных условий вырождения гиперконнод некоторая часть границ об- асти разделения на всем своем протяжении совпадает с остальными ее раницами, и происходит вырождение всей области разделения фаз (умень- шение ее размерности по сравнению с размерностью всей диаграммы).

Примеры областей особенностей диаграмм авновесия трехкомпонентных и четырехком- онентных систем. Рассмотрим на простых примерах, какое есто занимает область особенностей в данной r-фазной области разделе- ия.

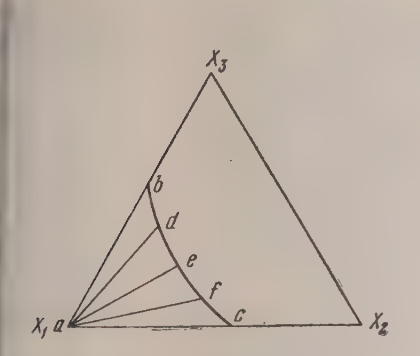


Рис. 1. Изобаротермическое сечение диаграммы равновесия тройной системы с двумя аллотропными фазами

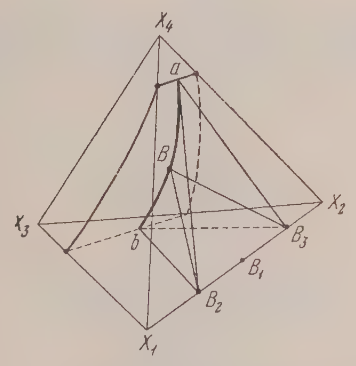


Рис. 2. Изобаротермическое сечение диаграммы равновесия четверной системы с пренебрежимо малой растворимостью двух компонентов в трех фазах

Возьмем трехкомпонентную систему, один из компонентов которой в ин- ресующем нас интервале давлений и температур дает две аллотропные зы. Два других компонента нерастворимы в этих фазах (т. е. их раство- мостью в этих фазах можно пренебречь) и образуют некоторую третью азу.

Во всей трехфазной области разделения матрица концентраций этой стемы:

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & x_{13} \\ 0 & 0 & x_{23} \\ 0 & 0 & x_{33} \end{pmatrix} \tag{20}$$

меет дефект, тождественно равный единице. Число интенсивных степе- ей свободы системы равно $y = 3 + 2 - 3 = 2$. Однако в отличие от обыч- ых дивариантных систем лишь одна из этих степеней свободы может ыть отнесена к параметрам P и T, так как две первые фазы находятся моновариантном равновесии, а система в целом в моновариантном со- тоянии [3, 4]. Поэтому в соответствующем изобаротермическом сечении иаграммы (рис. 1) эта система (ее третья фаза) сохраняет одну степень вободы, и трехфазная область разделения состоит не из одной (двумерной) иперконноды, как у обычных дивариантных систем, а из множества од- омерных гиперконнод (коннод ad, af, ac и др.), каждая из которых от- ечает определенному составу третьей фазы (B_3). Все эти гиперконноды ырождены, так как две их вершины (B_1 и B_2) совпадают в точке a. По- ому вся трехфазная область разделения является областью особенно- тей.

Подобно рассмотренной системе, любая n-компонентная система, в r_1 фазах которой участвует лишь $r_1 - 1$ или $r_1 - 2$ компонентов, бу иметь непулевой дефект матрицы концентраций тождественно во вс области разделения системы на $r > r_1$ фаз.

Такою является и четырехкомпонентная система со следующей ма рицей концентраций:

$$\begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & x_{13} & x_{14} \\ x_{21} & x_{22} & x_{23} & x_{24} \\ 0 & 0 & 0 & x_{34} \\ 0 & 0 & 0 & x_{44} \end{pmatrix}$$ (2

Три первые фазы находятся в моновариантном равновесии. Поэтому чет рехфазная область разделения будет иметься лишь в последовательн ряде изобаротермических сечени диаграммы, соответствующих ря взаимосвязанных значений давлени и температуры. Одно такое сечени изображено на рис. 2, где ab B_2B_3 четырехфазная область и ab— лини составов четвертой фазы. Каждом определенному составу этой фазы с ответствует одна треугольная гипе коннода, представляющая собой в рожденный тетраэдр.

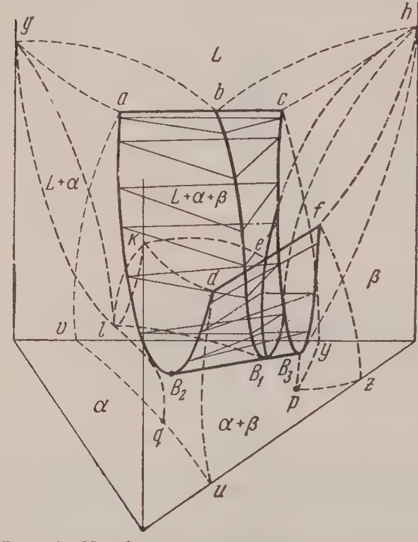


Рис. 3. Изобарическое сечение диаграммы равновесия тройной системы с экстремумом давления и температуры

Рассмотрим теперь тройную с стему с экстремумом давления температуры. В ее фазах — жидк L и твердых α и β растворимы в три компонента, причем раствор мость в жидкой фазе неограниче ная.

Условия немаксимальности ран такой системе не тождествен и ограничивают ту часть трехфазн области разделения, где ранг ее ма рицы концентраций отличен максимального.

Во всей этой области разделения число интенсивных степеней свобо равно двум ($y = 3+2-3=2$), а в изобарическом сечении диаграмм (рис. 3) — единице. Следовательно, точки, изображающие на диаграм состояния одной фазы в трехфазной области разделения, образуют д мерную поверхность, а в изобарическом сечении — линии aB_2d, bB cB_2f. В основной части этой области гиперконноды представляют соб двумерные симплексы (треугольники), вершины которых лежат на лини составов фаз. Множество границ этих гиперконнод образуют грани области $aB_2df\ B_3c$, $aB_2de\ B_1b$ и $bB_1ef\ B_3c$. В области особенностей гиперко ноды двухфазных областей B_1B_2 и B_1B_3, ограничивающие гиперконн трехфазной области, совпадают с третьей граничной гиперконнодой B_2 а поверхности aB_2deB_1b и bB_1efB_3c касаются поверхности aB_2dfB Для этого необходимо выполнение следующего условия дефекта матри концентраций:

$$\begin{vmatrix} x_{11} & x_{12} & x_{13} \\ x_{21} & x_{22} & x_{23} \\ x_{31} & x_{32} & x_{33} \end{vmatrix} = 0.$$ (

;оотношение (22) уменьшает на единицу число интенсивных степеней ·оды системы в области особенностей по сравнению со всей областью целения (в области особенностей получаем $y = 1$). Следовательно, об-ъ особенностей занимает лишь аниченную часть области разделе-

Подобная область особенностей этся и у той четырехкомпонентной темы, сечение диаграммы которой бражено на рис. 4. В этом сече- две границы одной из трехфаз- областей aB_2efB_1b и bB_1fgB_3c ка-тся третьей aB_2egB_3c по отрезку B_3. Область касания и является астью особенностей, состоящей из ого вырожденного треугольника $B_2B)_3$. Условия равновесия допу-ют такое вырождение гиперкон- лишь в определенном последо-ельном ряде изобаротермических ений диаграммы, соответствующих ;у взаимосвязанных значений P и так как наряду с условиями вновесия в области особенностей жны выполняться условия де-кта матрицы концентраций:

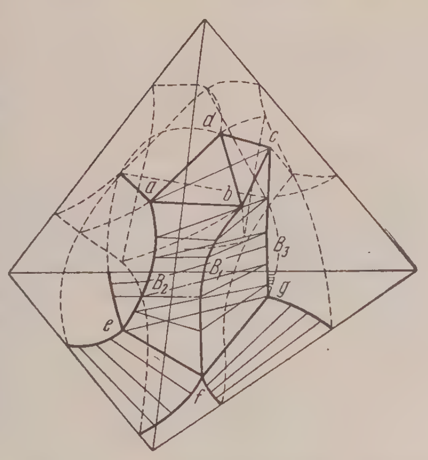


Рис. 4. Изобаротермическое сечение диаграммы равновесия четверной системы с экстремумом давления и температуры

$$\begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & x_{13} \\ x_{21} & x_{22} & x_{23} \\ x_{31} & x_{32} & x_{33} \\ x_{41} & x_{12} & x_{43} \end{pmatrix}. \tag{23}$$

и условия будут следующие:

$$\begin{vmatrix} x_{i1} & x_{i2} & x_{i3} \\ x_{31} & x_{32} & x_{32} \\ x_{41} & x_{42} & x_{43} \end{vmatrix} = 0, \; i = 1, 2 \tag{24}$$

число степеней свободы системы с немаксимальным рангом матрицы нцентраций равно $y = 4 + 2 - 3 - 2 = 1$.

Области особенностей диаграмм равновесия V, S, X_i. рейдем теперь к диаграммам равновесия V, S, X_i. На этой диаграмме авнения гиперконноды представляют собою соотношения, которым лжны удовлетворять параметры V, S, X_i с тем, чтобы система имела данные векторы состояний фаз $\mathbf{B}_j''$ или заданные величины x_{ij}, P и T, : как $v_j = v_j(P, T, x_{1j}, x_{2j}, \ldots, x_{nj})$ и $s_j = s_j(P, T, x_{1j}, x_{2j}, \ldots, x_{nj})$. Таки уравнениями для X_i являются соотношения (6) и для V и S следующие два:

$$\sum_{j=1}^{r} m_j v_j = MV, \tag{25}$$

$$\sum_{j=1}^{r} m_j s_j = MS. \tag{26}$$

Вместе эти уравнения запишутся в следующем виде:

$$\sum_{j=1}^{r} m_j B_j'' = MA'' \qquad (:$$

и представляют собою уравнение симплекса с вершинами B_j''. Разм ность этого симплекса равна

$$l = R'' - 1 = r - 1 - \sigma'', \qquad (2$$

где R'' — ранг матрицы состояний $\mathfrak{M}''$ [см. матрицу (3) при $F = V$, $Q =$ $f_j = v_j$ и $q_j = s_j$], а σ'' ее дефект. Превышение числа фаз над числ компонентов ($\varkappa > 0$) и дефект матрицы концентраций могли бы пр вести к ненулевому дефекту этой матрицы лишь при $\varkappa + \sigma > 2$. Но э не допускается матричным условием равновесия фаз [3,4]. Поэто дефект матрицы $\mathfrak{M}''$ может быть больше нуля лишь при выполнен определенных соотношений между величинами x_{ij}, v_j и s_j (критическ состояния). В рассматриваемых же нами состояниях с $\varkappa + \sigma > 0$ име $\sigma'' = 0$, т. е. вырожденным гиперконнодам на диаграмме P, T, X_i в р сматриваемых нами случаях соответствуют невырожденные гиперконно на диаграмме V, S, X_i. Однако по-прежнему множество состояний $\varkappa + \sigma > 0$ будем называть областью особенностей.

В том случае, когда $\varkappa = 0$ и σ становится больше нуля в результате в полнения определенных нетождественных соотношений между величина x_{ij}, область особенностей занимает лишь часть области разделения. П переходе через границу области особенностей внутри области разделен не выполняется принцип непрерывности для величины дефекта матри концентраций и дефекта матрицы состояний $\mathfrak{M}'$.

Выводы

1. Изучены особенности топологии диаграмм равновесия систе в которых возможны состояния с немаксимальным рангом матрицы кс центраций.

2. Обобщено понятие гиперконноды на случай систем с произвольн рангом матрицы концентраций.

3. Показано, что гиперконноды на диаграмме P, T, X_i представля собою симплексы размерности $l = r - 1 - \varkappa - \sigma$. При $\varkappa + \sigma > 0$ э симплексы являются вырожденными.

Рассмотрение гиперконнод может облегчить дальнейшее изучен свойств систем с $\sigma > 0$ и протекающих в них процессов. Оно может бы также использовано для изучения тех вопросов теории диаграмм равн весия, которые ранее рассматривались лишь для систем с максимальн рангом (таково «правило о соприкасающихся областях разделения» [и другие).

Харьковский государственный университет им. А. М. Горького
Харьковский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступила 12.XI.1956.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. С. Александров и В. А. Ефремович, Очерк основных понят топологии, ОНТИ НКПТ, 1945.
2. Л. С. Палатник, А. И. Ландау, ДАН, 102, 125, 1955.
3. Л. С. Палатник, А. И. Ландау, ДАН, 114, 837, 1957.
4. Л. С. Палатник и А. И. Ландау, Журн. физ. химии, 31, 2739, 1957.
5. П. С. Александров, Комбинаторная топология, ОГИЗ, Гостехизадат, 19
6. В. Зейферт и Г. Трельфалль, Топология, ГОНТИ, 1938.
7. Л. С. Палатник, А. И. Ландау, Журн. физ. химии, 29, 1784, 2054, 19

…GRAMS OF STATE OF THERMODYNAMIC SYSTEMS WITH A NON-MAXIMUM ORDER OF THE CONCENTRATION MATRIX

***L. S. Palatnik, A. I. Landau* and *V. S. Zorin** *(Kharkov)*

Summary

A study has been made of the equilibrium diagrams of systems in which there may be …es with a non-maximum order of the concentration matrix.

The concept of hyperconnodes has been generalized to include the case of systems with … order of the concentration matrix.

The hyperconnodes on the P, T, X_i diagram have been shown to be simplexes of … dimension $l = r - 1 - \varkappa - \sigma$. At $\varkappa + \sigma > 0$ the simplexes are degenerate.

An examination of the hyperconnodes may facilitate further study of the properties … ystems with $\sigma > 0$ and of the processes occuring in them. It may also be used for …lying such equations in the theory of equilibrium diagrams which have been con…ered earlier only for systems with maximum order (Such is the «contiguent region …separation rule» etc.).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 Ј

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА РАВНОВЕСИЕ ИОННОГО ОБМЕНА

II. ВЛИЯНИЕ АЦЕТОНА НА РАВНОВЕСИЕ ИОННОГО ОБМЕНА ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА СУЛЬФОСМОЛАХ

Г. М. Панченков, В. И. Горшков и М. В. Кукланова

Влияние ацетона на равновесие ионного обмена в настоящее вре почти не изучено.

Крессман и Китченер [1] получили на сульфосмоле в NH_4-форме к стапты равновесия обмена ионов K^+ в смесях воды с ацетоном с концент цией ацетона до 71%. По мнению авторов, константа равновесия уве чивается линейно с ростом концентрации ацетона. Объяснения получ ных результатов авторы не дали.

Бафна [2] получил константы равновесия обмена ионов щелочн металлов и NH_4^+ на сульфосмоле амберлит IR-120 в Н-форме в раствор с содержанием ацетона до 60%. Он показал, что порядок обмена катио щелочных металлов на ион водорода в водно-ацетоновых средах тот ж что и в воде. Автор отметил, что с ростом концентрации ацетона линей увеличивается логарифм константы равновесия. В работе указываетс что полученные результаты можно объяснить либо при помощи уравнен Грегора, либо изменением коэффициентов активности ионов, однако н каких подтверждений той или иной точки зрения в этой работе не даетс

В работе Е. А. Матеровой, Ж. Л. Верт и Г. К. Гринберга [3] показан что обмен $Na^+ - NH_4^+$ на сульфосмоле СБС увеличивается с ростом ко центрации ацетона. Константа равновесия сначала (до 60% ацетон изменяется линейно, а затем наклон кривой растет. Попытка автор объяснить такой ход зависимости константы от концентрации ацетона и менением отношения коэффициентов активности ионов в растворе не пр вела к положительному результату, возможно, из-за неточных сведени о коэффициентах активности в водно-ацетоновых растворах.

Таким образом, опытных данных по ионному обмену в водно-ацетонов растворах очень мало, сведения о характере изменения констант в зав симости от концентрации ацетона разноречивы, и удовлетворительно объяснения влияния ацетона на равновесие ионного обмена пока не

В настоящей работе проведено систематическое исследование ра новесия обмена ионов щелочных металлов Li^+, Na^+ и K^+ на нескольких сул фосмолах в Н-форме в водно-ацетоновых растворах с целью выяснения рол углеводородного скелета смолы, природы катиона, характера зависи мости константы равновесия от концентрации ацетона и от диэлектри ческой постоянной растворителя.

Экспериментальная часть

В качестве обменников были выбраны отечественные сульфосмолы СБС, эспатит- и смола СМ-12, имеющая сульфо- и карбоксильные группы.

Обмен ионов хлоридов щелочных металлов изучался на смолах в Н-форме в водно ацетоновых растворах различной концентрации (до 80 вес. % ацетона)

Методика снятия изотерм обмена аналогична описанной в предыдущей работе [4]

Концентрация выделившихся ионов водорода определялась титрованием водно ацетоновым раствором щелочи с смешанным индикатором, указанным в той же работе

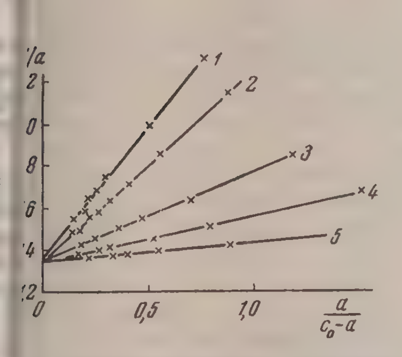
:онстанта равновесия рассчитывалась из зависимости $1/a$ от $a/c - a$ по преобра-
в ному уравнению закона действующих масс:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{1}{Ka_m}\,\frac{a}{c_0 - a},$$

е — равновесное количество выделившихся ионов водорода (*м-экв*), c_0 — коли-
ю *м-экв* соли в исходном растворе, a_m — полная емкость смолы.

Гак как NaCl не растворим в чистом ацетоне, то пришлось ограничиться раство-
с концентрацией ацетона до 80% (весовых).

На рис. 1 показана зависимость $1/a = f(a/c - a)$ для обмена NaCl на эс-
ите при различных концентрациях ацетона. Из рисунка, а также из
водимых далее в табл. 2 констант обмена NaCl видно, что добавление



.1. Изотермы обмена NaCl на H-фор-
эспатита в водно-ацетоновых раство-
: 1 — вода; 2 — 20%-ный ацетон;
40%-ный ацетон; 4—60%-ный аце-
тон; 5—80%-ный ацетон

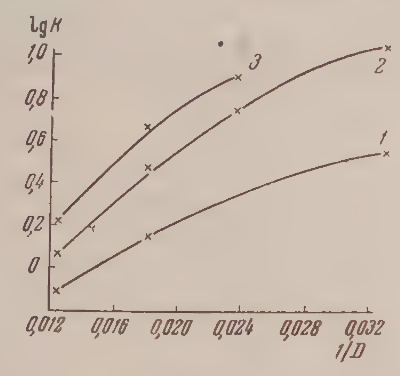


Рис. 2. Зависимость $\lg K = f(1/D)$ для обмена хлоридов щелочных металлов на H-форме эспатита в водно-ацетоновых растворах: 1 — LiCl; 2 — Na^+Cl; 3 — KCl.

етона увеличивает эффективность обмена. При сопоставлении этих дан-
х с результатами, полученными в предыдущей работе [4], оказывается,
ацетон влияет на константу
вновесия сильнее, чем метило-
й спирт.

Для обмена в водно-ацетоно-
х средах не получается простой
висимости константы равновесия
и ее логарифма от состава рас-
орителя, а также обнаруженной
я ионного обмена в водно-спир-
вых растворах линейной зави-
мости $\lg K$ от $1/D$ (рис. 2, 3).

Из вида кривых (рис. 2, 3)
едует, что характер изменения
нстант равновесия с увеличени-
концентрации ацетона одина-
в для различных смол. В табл. 1

Таблица 1

Отношения константы равновесия обмена Na^+ на различных смолах в H-форме в водно-ацетоновых растворах к константам равновесия в воде

Растворитель	Смола		
	Эспатит	СБС	СМ-12
20 % ацетон	1,25	1,44	—
40 % »	2,66	2,78	2,41
60 % »	4,96	5,45	5,20
80 % »	10,15	10,64	—

риведены отношения $\frac{K_{\text{смеш. раств.}}}{K_{H_2O}}$ для ацетоно-водных растворов различ-
й концентрации.

Из этой таблицы видно, что природа углеводородного скелета смолы
кже играет малую роль, как и при обмене в водно-спиртовых растворах

Таблица

Константы обмена хлоридов щелочных металлов на различных смолах в водно-тоновых растворах

Растворитель	Смола								
	Эспатит			СБС			СМ-12		
	LiCl	NaCl	KCl	LiCl	NaCl	KCl	LiCl	NaCl	
Вода	0,79	1,19	1,71	0,59	0,95	1,25	0,87	1,13	1…
20 % ацетон	—	1,49	—	—	1,37	—	—	—	
40 % »	1,46	3,17	5,01	1,19	2,64	3,34	1,43	2,72	3…
60 % »	—	5,88	8,23	1,87	5,18	6,60	2,18	5,86	7…
80 % »	3,82	12,09	—	—	10,10	—	—	—	

[4]. По-видимому, не играет особой роли и наличие слабо диссоции ванных — СООН групп в смоле СМ-12. Для сопоставления влия ацетона на обмен ионов Li^+, Na K^+ были определены константы об на LiCl и KCl на Н-форме исполь ванных смол в воде и водно-ацето вых растворах. Константы обм хлоридов щелочных элементов в но-ацетоновых растворах приведе в табл. 2.

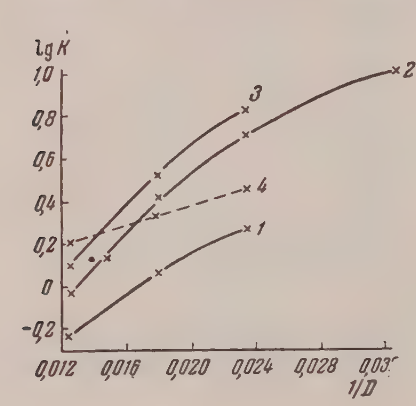


Рис. 3. Зависимость $\lg K = f(1/D)$ для обмена на водно-ацетоновых растворах: *1* — Li^+— H^+; *2* — Na^+— H^+; *3* — K^+ — H^+; *4* — Na^+ — Li^+

Избирательность сульфосмол отношению к катионам щелочн металлов увеличивается от Li^+ к Добавление ацетона усугубляет различие в избирательности. Д примера в табл. 3 приводятся расс танные из наших результатов к станты равновесия обмена Li-фор смол на ионы Na^+

Интересно, что $\lg K_{Li}^{Na}$ линейно висит от $1/D$ водно-ацетонового р твора (рис. 3, пунктирная пряма

Значит, и здесь для обмена катионов щелочных металлов друг на дру аналогично реакциям обмена в водно-спиртовых растворах при невысо концентрациях спирта, решающую роль играет изменение электроста ческого взаимодействия ионов, вызванное изменениями диэлектричес постоянной среды, а не изменение взаимодействия ионов с молекула растворителя.

Таблица 3

Константы обмена Li-формы смол на ионы Na^+

Растворитель	Смола	
	СБС	СМ-12
Вода	1,62	1,30
40 % ацетон	2,22	1,90
60 % »	2,77	2,68

В случае обмена Me^+— H^+ при добавлении ацетона, вероятно, из няется взаимодействие ионов H^+ с молекулами растворителя, и поэто линейной зависимости $\lg K$ от $1/D$ не получается.

Выводы

. Подтверждено, что в водно-ацетоновых растворах обмен ионов щеых металлов Li^+, Na^+ и K^+ на сульфосмолах в H-форме увеличися с ростом концентрации ацетона. Больше всего изменяется обмен K^+. ше всего Li^+. Порядок расположения ионов в адсорбционном ряду аняется таким же, как и в воде $Li^+ < Na^+ < K^+$.

. Ход изменения констант с концентрацией ацетона одинаков для исследованных смол, что указывает на малую роль различия в строе- углеводородного скелета смолы.

. Получающаяся линейная зависимость lg K от $1/D$ для обмена ио- с Li-формой смолы в водно-ацетоновых растворах указывает на то, решающую роль в этом случае играет изменение электростатического модействия ионов. Нарушение такой зависимости при обмене с учам иона водорода, вероятно, происходит в результате изменения взацействия H^+ с молекулами растворителя.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 13.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

. R. Kressman, J. A Kitchener, Journ. Chem. Soc. 1211, 1949.
. L. Bafna, Journ. Sci. a. Ind. Res., 12, 613, 1953.
. А. Матерова, Ж. Л. Верт и Г. П. Гринберг, Журн. общ. химии, 24, 953, 1954.
. М. Панченков, В. И. Горшков и М. В. Кукланова, Журн. физ. химии, 32, 361, 1958.

IE EFFECT OF ORGANIC SOLVENTS ON IONIC EXCHANGE EQUILIBRIUM. II

***G. M. Panchenkov, V. I. Gorshkov* and *M. V. Kuklanova* (*Moscow*)**

Summary

A systematic study has been made of the effect of acetone additions on the exchange uilibrium of the alkaline metal ions Li^+, Na^+ and K^+ on the sulfo resins SBS, Esite and SM-12.

The addition of acetone increases the value for the equilibrium constant of exchange the alkaline metal ions with hydrogen. The addition affects most of all the exchange K^+ with H^+ and least of all the exchange of Li^+ with H^+.

Differences in the structure of the hydrocarbon network of the resin little affect e course of change of the equilibrium constant. The linear relation obtained for the change of Na^+ by Li^+ indicates that the decisive part in this case is played by the ange in the electrostatic ionic interaction. The infringement of this relationship in change with the participation of hydrogen is probably due to changes in the intertion of H^+ with the solvent molecules.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ХЛОРСУЛЬФИРОВАНИЯ

II. КИНЕТИКА ХЛОРИРОВАНИЯ *n*-ФЕНИЛУРЕТИЛАНСУЛЬФОКИСЛОТ ХЛОРСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

В. А. Пальм

Нами было показано [1], что реакция хлорирования *n*-фенилуретил сульфокислоты хлорсульфоновой кислотой

$$NH{-}C({=}O){-}OCH_3{-}C_6H_4{-}SO_2OH + HSO_3Cl \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} NH{-}C({=}O){-}OCH_3{-}C_6H_4{-}SO_2Cl + H_2SO_4$$

принадлежит к числу кислотно-каталитических.

Исходя из значения углового коэффициента прямой зависимости логарифма к станты скорости этой реакции от функции кислотности H_0, близкого к двум, мож было сделать вывод, что каталитический акт заключается в присоединении к молек указанной сульфокислоты двух протонов.

Величина константы равновесия реакции (1), определенная нами, оказалась р ной $K = \frac{k_1}{k_2} = 3{,}5 \pm 0{,}3$ и не зависящей от температуры.

Определение абсолютных значений функции кислотности систе $H_2SO_4 - HSO_3Cl$ при различных температурах [2] позволяет тепе отыскать зависимость константы k_1 от абсолютного значения функц кислотности не только при одной температуре.

Экспериментальная часть

Смеси H_2SO и HSO_3Cl приготавливались так же, как это уже было нами опи но [2].

Для получения *n*-фенилуретилансульфокислоты технический фенилуретил хлорсульфировался обычным способом. Полученный сырой *n*-фенилуретилансульфох рид перекристаллизовывался из эфира. К 57 *г* перекристаллизованного сульфохлор добавлялось 60 *г* дистиллированной воды. Полученная взвесь нагревалась в течен часа на кипящей водяной бане. При этом происходил гидролиз сульфохлорида. Е горячий гидролизат отфильтровывался от осадка. При охлаждении из фильтр выпадали кристаллы *n*-фенилуретилансульфокислоты, которые отсасывались и пе кристаллизовывались из концентрированной соляной кислоты. После отсасывания соляной кислоты осадок сульфокислоты промывался эфиром, сушился при 10 в вакууме над P_2O_5 и затем в целях удаления кристаллизационной воды в сушиль шкафу при 120—140°C.

Полученный препарат чистой *n*-фенилуретилансульфокислоты представляет бой аморфный, снежно-белый порошок. Молекулярный вес, определенный путем т рования щелочью, равен 231,5; теоретический — 231.

Чистый *n*-фенилуретилансульфохлорид приготавливался путем хлорирова описанного препарата сульфокислоты перегнанной хлорсульфоновой кислотой. П дукт дважды перекристаллизовывался из эфира и представлял собой бесцветный кр сталлический порошок, т. пл. 113—115°C.

Контроль за ходом реакции осуществлялся спектрофотометрически на прибо СФ-4. Спектры поглощения *n*-фенилуретилансульфокислоты и *n*-фенилуретиланcу

рида в растворе 100%-ной H_2SO приведены на рис. 1. При исходной концентра-
сульфокислоты или сульфохлорида порядка 0,01 *моль/л* фотометрирование осу-
влялось на длине волны в 295 mμ.

Изменение оптической плотности во времени не заканчивалось после завершения
дуемой реакции (1). После достижения равновесия между сульфохлоридом и суль-
слотой оптическая плотность увеличивалась, независимо от того, исходили ли
з *n*-фенилуретилансульфокислоты или из соответствующего сульфохлорида. Это
чение оптической плотности во времени подчинялось линейному закону и яв-
сь, по-видимому, следствием медленной реакции вторичного сульфирования.
одаря линейности вторичных изменений оптической плотности, введение соответ-
ющих поправок не представляло особых трудностей и осуществлялось путем про-
жения конечного линейного участка кривой изменения оптической плотности во
ени до начала отсчета времени. После этого поправка для любого момента вре-
могла быть легко определена графически.

После введения указанной поправки кривые изменения оптического коэффициента
ощения подчинялись мономолекулярному закону [1].

По приведенным в [1] данным о значениях $\lg k_1$ при различных тем-
атурах в средах с различным содержанием H_2SO_4 и HSO_3Cl могут быть
строены прямые, изображающие, согласно закону Аррениуса, зависи-
сть $\lg k_1$ от $1/T$ для тех смесей указанных кислот, в которых были про-
едены измерения. По рис. 2 могут
ть найдены значения $\lg k_1$ при ка-
-либо одной температуре в смесях с

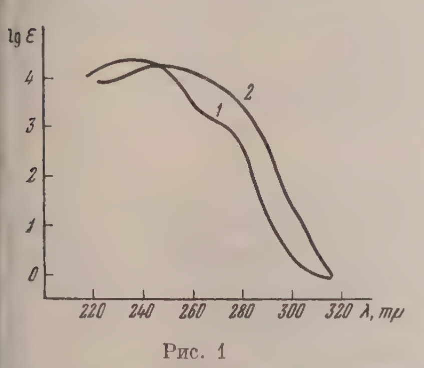


Рис. 1

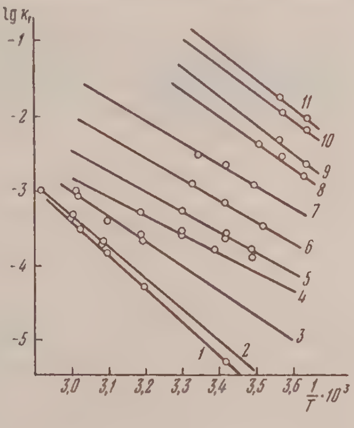


Рис. 2

. 1. *1* — спектр поглощения *n*-фенилуретилансульфокислоты в 100%-ной H_2SO_4;
2 — спектр поглощения *n*-фенилуретилансульфохлорида в 100%-ной H_2SO_4

. 2. Зависимость логарифма константы скорости k_1 от величины $1/T$: *1* — $A=0$;
— $A=4,1$; *3* — $A=11,1$; *4* — $A=24,8$; *5* — $A=37,9$; *6* — $A=54,6$; *7* — $A=69,9$;
— $A=81,0$; *9* — $A=88,1$; *10* — $A=95,0$; *11* — $A=97,5$ мол% (*A* — концентрация
HSO_3Cl в мол. %)

зличным содержанием H_2SO_4 и HSO_3Cl. Используя значения H_0 в тех
средах и при тех же температурах [2], мы можем найти зависимость
k_1 от H_0 при различных температурах. Соответствующие данные пред-
авлены на рис. 3.

Указанные величины относятся к малым исходным концентрациям
фенилуретилансульфокислоты в реакционной смеси, так что влияние
ого реагента на кислотность среды практически не сказывается. Нами
ли поставлены кинетические опыты в целях изучения реакции (1) и
и больших исходных концентрациях *n*-фенилуретилансульфокислоты.

Методика постановки этих опытов была такая же, как и в случае малых исходных
нцентраций *n*-фенилуретилансульфокислоты. Спектрофотометрирование произво-
лось на длинах волн от 305 до 315 mμ, в зависимости от величины исходной концен-
ации *n*-фенилуретилансульфокислоты.

Полученные кинетические кривые приближенно подчинялись мономо-
екулярному закону, поскольку изменения концентрации HSO_3Cl в ходе

реакции были не больше 20% от первоначальной величины. При вычи
нии бимолекулярной константы скорости k_1, концентрация HSO_3C
H_2SO_4 принимались за постоянные и приравнивались к величинам, с
ветствующим времени половинного протекания реакции. Получен
результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

$[HSO_3Cl]_{исх}$, мол. %	Температура, °С	H_0	Исходная концентрация, *n*-фенилуретилансульфокислоты, *моль/л*	lg k_1
53	20,0	—11,62	0,0167	—3,15
53	20,0	—11,62	0,498	—3,87
53	20,0	—11,62	1,06	—4,24
43	20,0	—11,50	0,0161	—3,41
43	20,0	—11,50	0,132	—3,49
43	20,0	—11,50	0,970	—4,51
81	20,0	—12,03	1,61	—4,35
81	35,0	—11,74	2,15	—4,19

Измерить H_0 после добавления значительных количеств *n*-фенилу
тилансульфокислоты к смесям H_2SO_4 и HSO_3Cl нам не удалось.

Значения $[HSO_3Cl]$ и H_0 в табл. 1 приведены для смесей H_2SO_4
HSO_3Cl до добавления к ним *n*-фенилуретилансульфокислоты.

Обсуждение результатов

Угловой коэффициент α прямой

$$\lg k_1 = \text{const} - \alpha H_0$$

в пределах ошибок опыта остается постоянным при разных температур
и равным $\alpha = 2{,}15 \pm 0{,}1$. Однако отклонение α от целочисленного зн
чения больше возможных ошибок эксперимента. Это отклонение, как б
дет показано ниже, может найти свое объяснение.

Рассмотрим, какой должна быть в общем случае зависимость наблюда
мой константы скорости k кислотно-каталитической реакции от кисло
ности среды $h_0 = 10^{-H_0}$.

В системе, в которой имеет место какая-либо кислотно-каталитическ
реакция, брутто-эффект которой может быть выражен схемой:

$$A + B \rightarrow \text{продукты реакции},$$

могут, в принципе, иметь место следующие процессы:

$$A + H^+ \overset{{}^0_1K_a}{\rightleftarrows} AH^+; \quad AH^+ + B \xrightarrow{k_1^0} \text{продукты реакции};$$

$$A + 2H^+ \overset{{}^0_2K_a}{\rightleftarrows} AH_2^{+2}; \quad AH_2^{+2} + B \xrightarrow{k_2^0} \text{продукты реакции};$$

. . . .

$$m\,A + mH^+ \overset{{}^0_mK_a}{\rightleftarrows} AH_m^{+m}; \quad AH_m^{+m} + B \xrightarrow{k_m^0} \text{продукты реакции};$$

где m — предельное число протонов, которое может присоединиться
молекуле вещества A.

Суммарная скорость реакции равна

$$k\,[A]_0\,[B] = [B] \sum_{i=0}^{m} k_i^0\,[AH_i^{+i}].$$

го доказать, что

$$[AH_i^{+i}] = \frac{{}^0_i\gamma \frac{h_0^i}{{}^0_iK_a} [A]_0}{\sum\limits_{j=0}^{m} {}^0_j\gamma \frac{h_0^j}{{}^0_jK_a}}, \tag{6}$$

$[A]_0$ — стехиометрическая концентрация вещества A.

$${}^0_jK_a = \frac{[A]}{[fAH_j^{+j}]} h_0^j \frac{(f_{AH^+})^j}{f_{AH_j^{+j}} |f_A|^{j-1}};$$

$${}^0_j\gamma = \frac{(f_{AH^+})^j}{f_{AH_j^{+j}} |f_A|^{j-1}};$$

$$h_0 = a_{H^+} \frac{f_A}{f_{AH^+}}.$$

Подставляя значение $[AH_i^{+i}]$ из (6) в (5) и определив из последнего k, учим

$$k = \frac{\sum\limits_{i=0}^{m} k_i^0\, {}^0_i\gamma (h_0^i / {}^0_iK_a)}{\sum\limits_{i=0}^{m} {}^0_i\gamma\, (h_0^i / {}^0_iK_a)}. \tag{7}$$

На практике обычно бывает так, что всеми членами $k_i^0[AH_i^{+i}]$ по авнению с каким-либо одним $k_n^0[AH_n^{+n}]_*$ можно пренебречь. С другой ороны, присоединение протонов обычно происходит последовательно, е. с повышением кислотности среды, сначала $[A] \gg [AH^+] \gg [AH_2^{+2}] \gg \ldots$, тем, после некоторой переходной области, в которой $[A] \approx [AH^+]$, мы сем $[AH^+] \gg [A]$ и $[AH^+] \gg [AH_2^{+2}] \gg [AH_3^{+3}] \gg \ldots$ и т. д.

Поэтому в знаменателе правой части (7) можно пренебречь всеми ленами, кроме одного ${}^0_z\gamma (h_0^z / {}^0_zK_a)$, если h_0 не имеет такого значения, о мы имеем дело с какой-либо переходной областью изменения кис- тности, где

$$[AH_{(i-1)}^{+(i-1)}] \approx [AH_i^{+i}].$$

В этом случае выражение (7) упростится

$$k = k_n^0 \frac{{}^0_n\gamma}{{}^0_z\gamma} \frac{{}^0_zK_a}{{}^0_nK_a} h_0^{n-z}$$

ли, обозначив ${}^0_n\gamma / {}^0_z\gamma = {}^z_n\gamma$ и ${}^0_nK_a / {}^0_zK_a = {}^z_nK_a$,

$$k = \frac{k_n^0\, {}^z_n\gamma}{{}^z_nK_a} h_0^{n-z}. \tag{8}$$

Переписав (8) в логарифмической форме, получим

$$\lg k = \lg \frac{k_n^0\, {}^z_n\gamma}{{}^z_nK_a} - (n - z) H_0. \tag{9}$$

При этом по мере роста кислотности среды число z будет постепе изменяться от нуля до n. В принципе и n может при изменении кис ности не оставаться постоянной.

В разбираемом случае n-фенилуретилансульфокислота, благод наличию аминогруппы, является достаточно сильным основанием, чт в таких сильнокислых средах, с которыми мы имеем дело, быть практиче нацело однажды ионизованной. Следовательно, в нашем случае $z =$

Благодаря близости α к двум мы можем заключить, что $n - z =$ и $n = 3$. Другими словами, чтобы иметь возможность участвовать в ре ции (1) n-фенилуретилансульфокислота должна присоединить три п тона.

Следовательно, константа скорости k_1 реакции (1) должна подчинят уравнению

$$\lg k_1 = \lg \frac{k_3^0 \, {}_3^1\gamma}{{}_3^1K_a} - 2H_0 . \quad (\ldots$$

Небольшое отклонение α от значения $n - z = 2$ может быть объ нено зависимостью величины ${}_3^1\gamma$ от состава смеси H_2SO_4 и HSO_3Cl, т. ${}_3^1\gamma$ изменяется параллельно H_0. Поскольку величина $\lg {}_n^z\gamma$ не обязатель должна находиться в линейной зависимости от H_0, то, строго говоря, висимость $\lg k$ от H_0 не обязательно должна описываться прямой линие если $n > 1$.

В таком случае было бы более целесообразно пользоваться не H_0, другой функцией кислотности, которую в конкретно разбираемом на случае можно было бы обозначить H_+^{+3} и которую можно было бы измери при помощи индикатора, ионизующегося по схеме:

$$BH^+ + 2H^+ \rightleftarrows BH_3^{+3}$$

На практике пока из-за отсутствия подходящего индикатора приходит пользоваться функцией кислотности H_0 и мириться со связанными с эт погрешностями.

Мерой реакционной способности какой-либо ароматической сульф кислоты в реакции типа (1) является величина

$$\frac{k_n^0 \, {}_n^z\gamma}{{}_n^zK_a} . \quad (11)$$

Причем каждая сульфокислота характеризуется своими собственным значениями величин n и z.

В целях нахождения значения величины (11) для n-фенилуретила сульфокислоты необходимо привести в соответствие выражения (2) и (10 Приближенно это можно сделать, если подставить в (10) вместо множител $n - z = 2$ найденное на опыте значение $\alpha = 2{,}15$. Тогда $\lg \frac{k_3^0 \, {}_3^1\gamma}{{}_3^1K_a}$ из (1 должно быть приравнено к величине const из (2). Сответствующее вычис ление приводит к результату:

$$\lg k_1 = 4{,}90 - \frac{31300}{4{,}574T} - 2{,}15H_0 . \quad (12)$$

Величина (11), следовательно, равна

$$\frac{k_3^0 \, {}_3^1\gamma}{{}_3^1K_a} = 1{,}26 \cdot 10^{-5} e^{-31300/RT} . \quad (13)$$

...сли вместо H_0 в (12) подставить ее приближенное значение [2]:

$$H_0 = -5{,}25 - \frac{8550}{4{,}574T} + \frac{1}{2}\lg\frac{[H_2SO_4]}{[HSO_3Cl]}, \quad (14)$$

...ы получим для оценки величины k_1 как функции от температуры ...отношения концентраций H_2SO_4 и HSO_3Cl в системе следующее прибли...ное выражение:

$$\lg k_1 = 6{,}39 - \frac{12900}{4{,}574T} - 1{,}075\lg\frac{[H_2SO_4]}{[HSO_3Cl]}. \quad (15)$$

...табл. 2 приведено сопоставление вычисленных по формуле (15) и экс...ментальных значений $\lg k_1$.

...асчет по формуле (15) дает хорошие результаты при средних кон...рациях HSO_3Cl от 10 до 60 мол.%. При больших концентрациях ...$_3$Cl вычисленные значения k_1 ...чаются в 2—3 раза меньшими, ...наблюденные.

Таблица 2

$[HSO_3Cl]$, моль. %	Темпера-тура, °C	$\lg k_1$	
		вычисл.	набл.
4,1	60,0	—3,61	—3,35
11,1	50,0	—3,38	—3,39
24,8	30,5	—3,53	—3,58
38,0	30,3	—3,25	—3,28
54,6	20,0	—3,25	—3,30
69,8	20,0	—2,94	—2,64
95,0	2,6	—2,62	—2,17
97,5	8,1	—2,06	—1,72

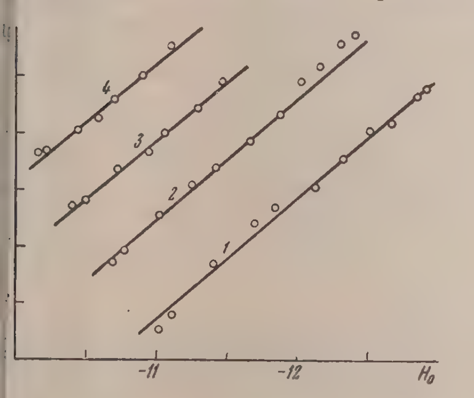
...ак уже было отмечено выше, ...кционная способность n-фенил...илансульфокислоты в слу...разбираемой реакции опре...ется величиной

$$\frac{k_n^0\, {}_n^z\gamma}{{}_n^zK_a}.$$

К сожалению, мы пока не ...жем определить величины ${}_n^zK_a$ и ${}_n^z\gamma$ по отдельности. Что касается ${}_n^z\gamma$, то здесь эта трудность ...жет быть частично преодолена путем выбора нового стандартного ...стояния, за которое удобно принимать разбавленный раствор n-фенилуретилансульфокислоты в 100%-ной серной кислоте. Приравнивая в этом стандартном состоянии ${}_n^z\gamma = 1$ и $\alpha = n - z = 2$, можно все отклонения от закономерности

$$\lg k_1 = \lg\frac{k_n^0}{K^{z}a^{n}} - 2H_0$$

отнести за счет изменения величины $\lg {}_z^n\gamma$ в зависимости от состава среды. Отметим при этом, что значения ${}_z^n\gamma$ должны совпадать для сульфокислот, характеризующихся одинаковыми значениями чисел n и z.



...с. 3. Зависимость константы скорости k_1, ...кции хлорирования n-фенилуретилансуль...кислоты хлорсульфоновой кислотой от ...нкции кислотности H_0 среды: 1 — при 0; — при 20; 3 — при 40 и 4 — при 60° C

Чтобы можно было вычислить величины k_3^0 и ${}_3^1K_a$ по отдельности, необходимо устано...ть основность n-фенилуретилансульфокислоты в случаях присоедине...я к ней одного и трех протонов.

Рассмотрим теперь реакцию (1) при больших исходных концентрациях ...фенилуретилансульфокислоты. Как видно из табл. 1, увеличение исход-

ной концентрации *n*-фенилуретилансульфокислоты в сильной степ уменьшает значение наблюдаемой константы скорости. Этот факт нахс свое объяснение в том, что *n*-фенилуретилансульфокислота, явля сильным однокислотным основанием ($z = 1$), заметно снижает кис. ность и, следовательно, каталитическую активность среды.

Воздействие сильного однокислотного основания q на значение фу ции кислотности смеси кислоты $AH\,(HSO_3Cl)$ со слабым основан $C\,(H_2SO_4)$ может быть изображено схемой:

$$AH + C \rightleftarrows A^- + CH^+;$$
$$AH + q \rightleftarrows A^- - q\,H^+.$$

Последнее равновесие практически нацело сдвинуто вправо.

Значение H_0 может быть найдено из следующей системы уравнен

$$H_0 = pK_{AH} - \lg \frac{[AH]_0 - [A^-]}{[A^-]};$$ (

$$H_0 = pK_{aC} + \lg \frac{[C]_0 - [CH^+]}{[CH^+]};$$ (
$$[A^-] = [CH^+] + [q]_0,$$ (

где $[AH]_0$, $[C]_0$ и $[q]_0$ — стехиометрические концентрации соответств щих веществ.

Решая эту систему относительно $[CH^+]$ и комбинируя получен значение $[CH^+]$ с уравнениями (18) и (16), мы получим значение в разбираемом случае.

Такое вычисление легко осуществимо, поскольку нам известны з чения величин pK_{HSO_3Cl} и $pK_{a\,H_2SO_4}$ [2].

Значение $\lg k_1$ может быть найдено путем подстановки вычисленн таким образом значения H_0 в формулу (12) или графически по рис В табл. 3 приведено сопоставление вычисленных таким образом значе $\lg k_1$ с экспериментальными данными. Мы видим, что совпадение об величин является удовлетворительным.

Таблица

$[HSO_3Cl]_0$, мол.%	$[H_2SO_4]_0$, мол.%	$[q]_0$, мол.%	Температура, °C	H_0 вычисл.	$\lg k_1$ вычисл.	$\lg k_1$ наб.
51,3	45,5	3,15	20,0	—11,35	—3,76	—3,87
49,4	43,8	6,92	20,0	—11,11	—4,28	—4,24
42,6	56,6	0,80	20,0	—11,45	—3,52	—3,49
34,3	59,6	6,14	20,0	—11,00	—4,51	—4,51
71,6	16,9	11,5	20,0	—11,13	—4,25	—4,35
68,0	15,8	16,2	35,0	—10,60	—4,32	—4,19

Выводы

1. Определена зависимость константы скорости реакции хлорирован *n*-фенилуретилансульфокислоты хлорсульфоновой кислотой от аб лютного значения функции кислотности среды при различных темпе турах.

2. Изучена зависимость константы скорости указанной реакции исходной концентрации *n*-фенилуретилансульфокислоты и дана количе венная теоретическая трактовка этой зависимости.

Тартуский государственный университет

Поступила 16.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Пальм, ДАН, **108**, 487, 1956.
2. В. А. Пальм, Журн. физ. химии, **32**, 380, 1958.

A STUDY OF THE CHLOROSULFONATION REACTION

II. KINETICS OF THE CHLORINATION OF *p*-PHENYLURETHYLAN SULFOACID BY CHLOROSULFONIC ACID

V. A. Palm (Tartu)

Summary

...e dependence of the rate constant for the chlorination of *p*-phenylurethylan sul-
... by chlorosulfonic acid on the absolute acidity function of the medium has been ...ined for different temperatures. The dependence of the rate constant of the re-... on the initial concentration of *p*-phenylurethylan sulfoacid has been investigated ... quantitative theoretical treatment has been made of the correlation found.

ТЕОРИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОП

С. Е. Бреслер

В последнее время ионообменная хроматография была с успехом менена для разделения изотопов азота [1]. Изотопы других легких ментов также могут быть разделены хроматографически. Рассматри мый процесс заключается в том, что зона разделяемого вещества пр дится через хроматографическую колонну значительной длины, пр условия опыта выбираются так, чтобы фронты зоны оставались остр и она перемещалась без размывания. При этом имеется в виду сумма зона, занятая в колонне разделяемым элементом. Разделения этой сум ной зоны на зоны отдельных изотопов, очевидно, не произойдет. Мо добиться лишь некоторого плавно меняющегося внутри суммарной з сдвига концентраций изотопов. Один из изотопов будет обогащаться вбл от передней границы суммарной зоны, другой — вблизи от задней грани

Задачей теории является расчет изменения концентрации изото вдоль суммарой зоны, длина которой остается постоянной в теч процесса. Ясно, что по прошествии достаточно большого времени, ин говоря, когда суммарная зона пройдет достаточную длину колов наступит состояние, близкое к стационарному. С точки зрения эфф разделения изотопов оно будет наиболее выгодным, однако важно ум рассчитывать и промежуточные нестационарные состояния и оц вать время установления равновесного распределения.

Создание теории процесса требует вывода основного дифференци ного уравнения, содержащего две независимые переменные — коо нату x и время t. Для случая изотопов развитые нами ранее представле динамической хроматографии [2] позволяют сформулировать вес простые и физически ясные уравнения; решения их были получены только для стационарного, но и для нестационарного случая.

Рассмотрим поток I вещества (первого изотопа) внутри суммарной зо движущейся со скоростью v вдоль колонны. Выбираем систему коорди движущуюся вместе с зоной. Тогда граничные условия выразятся, условия отсутствия потока на границах зоны:

$$I\Big|_{\substack{x=0\\x=L}} = 0.$$

Выражение для потока первого компонента в любой точке зоны с дывается из потока вещества, переносимого растворителем, и из пот вещества, переносимого адсорбентом (в выбранной нами системе коо нат адсорбент движется со скоростью — v):

$$I = wc_1 - \alpha D \frac{dc_1}{dx} - D' \frac{dm_1}{dx} - vm_1$$

где w — объемная скорость течения растворителя, отнесенная к един сечения колонны, c_1 — концентрация первого компонента в растворе, m концентрация того же компонента, связанного с сорбентом, выражен в *г-ионах* на 1 *мл*, D — коэффициент диффузии ионов в растворе, α — к фициент пористости, т. е. отношение объема пор, заполненных жидкост

бему колонны, D' — коэффициент диффузии ионов в набухшем ионите. ое слагаемое в (2) представляет собой перенос вещества растворителем, ге слагаемое — продольный диффузионный поток в жидкости, запол- щей поры; третье — продольный диффузионный поток в набухших х ионита и четвертое — обратный перенос первого изотопа на зернах та, приводящий к неподвижности зоны.

перь необходимо выразить c_1 через m_1.

ли бы поверхность сорбента была в термодинамическом равновесии створом, то следовало бы применить основное уравнение ионного на равновалентных ионов:

$$\frac{m_1}{m_2} = K\frac{c_1}{c_2}, \tag{3}$$

K — константа обмена, и два условия сохранения

$$m_1 + m_2 = m_0, \quad c_1 + c_2 = c_0, \tag{4}$$

m_0 — полная обме́нная емкость ионита, c_0 — суммарная концентра- обоих изотопов в зоне. Решая совместно уравнения (3) и (4), мы полу- связь между c_1 и m_1, однако она справедлива только при установив- ся равновесии в системе сорбент — раствор:

$$c_1 = \frac{c_0 m_1}{Km_0 - m_1(K-1)}. \tag{5}$$

изотопов величина $K-1$ мала по сравнению с единицей. Поэтому жно разложить выражение для C по малой величине $K-1 = \varepsilon$ и ограни- ться членом, содержащим ε в первой степени:

$$c_1 = \frac{c_0 m_1}{m_0}\left(1 - \varepsilon + \frac{m_1}{m_0}\varepsilon\right). \tag{6}$$

ерь необходимо исправить это выражение, учтя, что равновесие жду сорбентом и раствором устанавливается не мгновенно, а в течение ечного времени. Как было показано ранее [2], неравновесность хро- ографии должна быть учтена путем введения времени запаздывания τ. к как зона движется со скоростью v, то сорбент в точке с координатой x ержит в себе столько вещества, как если бы он приходил в равновесие раствором в координате $x + v\tau$, т. е. с раствором, соприкасавшимся с бентом τ секунд тому назад. Поэтому мы для концентрации c_1 очке x, т. е. для $c_1(x)$, должны написать формулу (6), в которой функция относится к координате $x - v\tau$:

$$c_1(x) = \frac{c_0 m_1(x - v\tau)}{m_0}\left[1 - \varepsilon + \frac{\varepsilon}{m_0} m_1(x - v\tau)\right]. \tag{7}$$

Учет неравновесности процесса при помощи времени запаздывания τ ляется, на первый взгляд, приближенным. Однако, как было показано работе [2], при этом в исследуемую величину, т. е. концентрацию, вно- тся относительная погрешность порядка R/l, где R — радиус зерна сор- нта, l — некоторая характеристическая масштабная длина, имеющая рядок длины суммарной зоны. По физическому смыслу l — отрезок ины, на котором происходит значительное изменение концентрации рвого изотопа. Так как R имеет порядок 0,1 *мм*, а l в практически жных случаях может быть от 1 до 100 *см* и более, то R/l во всяком учае $< 10^{-2}$.

Следовательно, теория должна давать столь хорошее приближение, о практически может считаться точной. Разложение величины c_1 по ε, при-

мененное нами выше, также не вносит никаких реальных ошибок, так для изотопов ε также имеет порядок 10^{-2}. Поэтому введенные нами уı щения являются законными и целесообразными, не отражающимис точности результата применительно к поставленной нами задаче. лагая $m_1(x-v\tau)$ в ряд и пренебрегая величинами второго порядка мал относительно $\tau v/L$ и ε, получим

$$c_1 = \frac{c_0 m_1}{m_0}\left[1 - \varepsilon + \frac{\varepsilon}{m_0} m_1 - \frac{1}{m_1} v\tau \frac{dm_1}{dx}\right].$$

Подставляя c_1 в выражение для потока I и пренебрегая, как и раны величинами второго порядка малости (τ, ε, $\alpha c_0/m_0$, считаем малыми ве. чинами), получим

$$I = \frac{w c_0 m_1 (1-\varepsilon)}{m_0} - v m_1 + \varepsilon c_0 w \left(\frac{m_1}{m_0}\right)^2 - \frac{c_0 w v \tau}{m_0} \frac{dm_1}{dx} - \\ - D' \frac{dm_1}{dx} - \alpha D \frac{c_0}{m_0} \frac{dm_1}{dx}.$$

Мы можем упростить это выражение, если вспомним, что для вытес ния всей зоны как целого мы подаем w *мл* раствора вытеснителя с к центрацией c_0 и в результате получаем продвижение зоны на длину при суммарном содержании ионов m_0. Отсюда (при малом коэффициен пористости α):

$$c_0 w = m_0 v \left(1 + \frac{\alpha c_0}{m_0}\right) \cong m_0 v \text{ или } w = \frac{m_0}{c_0} v.$$ (

Подставляя это выражение в (9), получим

$$I = -\varepsilon v m_1 + \frac{v \varepsilon m_1^2}{m_0} - \left(\frac{\alpha c_0}{m_0} D + D' + v^2\tau\right)\frac{dm_1}{dx}.$$ (

Теперь напишем основное уравнение материального баланса

$$\operatorname{div} I = -\frac{\partial m_1}{\partial t} - \alpha \frac{\partial c_1}{\partial t} = -\left(1 + \frac{c_0}{m_0}\alpha\right)\frac{\partial m_1}{\partial t}$$ (1

или

$$\frac{\partial}{\partial x}\left[\left(D' + \frac{\alpha c_0}{m_0} D + v^2\tau\right)\frac{\partial m_1}{\partial x} + \varepsilon v m_1\left(1 - \frac{m_1}{m_0}\right)\right] = \left(1 + \frac{\alpha c_0}{m_0}\right)\frac{\partial m_1}{\partial t}.$$ (1

Это и есть основное дифференциальное уравнение нашей задачи. Грани ными условиями будут

$$\left(D' + \frac{\alpha c_0}{m_0} D + v^2\tau\right)\frac{\partial m_1}{\partial x} + \varepsilon v m_1\left(1 - \frac{m_1}{m_0}\right)\Bigg|_{\substack{x=0\\x=L}} = 0.$$ (1

Прежде чем приступить к решению нашего дифференциального уравн ния, перейдем к безразмерным переменным. Обозначим

$$\frac{m_1}{m_0} = \mu; \quad \frac{\varepsilon v}{D' + \frac{\alpha c_0}{m_0} D + v^2\tau} x = x'; \quad \frac{\varepsilon^2 v^2}{\left(D' + \frac{\alpha c_0}{m_0} D + v^2\tau\right)\left(1 + \frac{c_0}{m_0}\alpha\right)} t = t';$$

$$\frac{\varepsilon v}{D' + \frac{\alpha c_0}{m_0} D + v^2\tau} L = L'.$$ (1

Тогда окончательно наше дифференциальное уравнение преобразуетс к виду:

$$\frac{\partial}{\partial x'}\left[\frac{\partial \mu}{\partial x'} + \mu(1-\mu)\right] = \frac{\partial \mu}{\partial t'},$$ (1

[гр]аничные условия будут

$$\frac{\partial\mu}{\partial x'} + \mu(1-\mu)\Big|_{\substack{x'=0\\x'=L'}} = 0. \qquad (17)$$

[В ка]честве начального условия выберем $\mu|_{t'=0} = \mu_0$. В итоге мы получи[ли и]звестное нелинейное дифференциальное уравнение обменной колонки, [кот]орое было решено и детально исследовано в одной из наших пре[ды]дущих работ [3].

[Р]оль коэффициента диффузии в нашем случае играет величина

$$D' + \frac{\alpha c_0}{m_0} D + v^2\tau,$$

[τ] — это не что иное, как коэффициент квазидиффузии D^*, введенный [нам]и ранее в теорию динамической хроматографии. Он характеризует [соб]ой размывание зон вследствие запаздывания в установлении равно[вес]ия между адсорбентом и раствором. Если основная причина кинети[чес]кого запаздывания заключается в диффузии адсорбата сквозь частич[ку] набухшей смолы, то

$$\tau = \frac{R^2 k}{15D'}, \qquad (18)$$

[где] R — радиус частички, D' — коэффициент диффузии ионов сквозь [на]бухший ионит, k — относительная емкость ионита. Величина $D' + \frac{\alpha c_0}{m_0} D$ [ха]рактеризует собой дополнительное размывание границы вследствие [пр]одольной диффузии изотопов в ионите и растворе. Мы видим, что оба [ко]эффициента $D' + \frac{\alpha c_0}{m_0} D$ и D^* просто суммируются.

Для решения уравнения (16) мы воспользуемся готовым выражением, [по]лученным в цитированной работе [3]:

$$\mu = \frac{1}{2}\left\{1 - \frac{\operatorname{sh}\frac{x'-x_0'}{2} + 2\operatorname{ch}\frac{x_0'}{2}e^{-t'/4}\sum_{n=1}^{\infty}A_n\lambda_n\cos\lambda_n x' e^{-\lambda_n^2 t'}}{\operatorname{ch}\frac{x'-x_0'}{2} + \operatorname{ch}\frac{x_0'}{2}e^{-t'/4}\sum_{n=1}^{\infty}A_n\sin\lambda_n x' e^{-\lambda_n^2 t'}}\right\}.$$

[З]десь

$$\lambda_n = \frac{\pi n}{L'};\quad A_n = \frac{2\lambda_n}{L'}\,\frac{[1-e^{y_0 L'}(-1)^n]\left(\frac{1}{4}-y_0^2\right)}{(\lambda_n^2+y_0^2)\left(\lambda_n^2+\frac{1}{4}\right)}; \qquad (19)$$

$$y_0 = \frac{1}{2} - \mu_0;\ e^{x_0'} = -\frac{e^{\mu_0 L'}-1}{1-e^{-(1-\mu_0)L'}}.$$

Это решение является полным, так как оно дает распределение [ко]нцентрации первого изотопа $m_1/m_0 = \mu$ по координате x в любой момент вре[м]ени t. Решение получено, как обычно, в виде рядов Фурье, быстро сходя[щ]ихся при не слишком малых временах. Если бы понадобилось иссле[до]вать процесс хроматографического разделения изотопов на самых пер[в]оначальных стадиях, то и для этого случая в работе [3] было получено [до]статочно удобное решение. Для практического применения важно [р]ассмотреть стационарное распределение, которое установится по исте[ч]ении достаточно большого времени, и время релаксации, характеризую[щ]ее собой период установления стационарного распределения.

Ясно, что в решение входят все параметры процесса — скорость дви[ж]ения зоны v, длина суммарной зоны L, размер зерна R, концентрация

разделяемого вещества m_0, коэффициент обогащения ε, коэффициен диффузии ионов в растворе D и в набухшем ионите D'. Задавшись опре ленными величинами, мы можем рассчитать эффект обогащения изотоп в зоне заданной длины. Рассчитанное нами время T даст нам общий пу vT, пройденный зоной в ходе хроматографического процесса.

Рассмотрим стационарное распределение;

$$\mu = \frac{1}{e^{x'-x_0'}+1} = \frac{1}{2}\left(1 - \operatorname{th}\frac{x'-x_0'}{2}\right). \qquad (2$$

Концентрация первого изотопа, которая установится при $x = 0$,

$$\mu(0) = \frac{1 - e^{-\mu_0 L'}}{1 - e^{-L'}}. \qquad (2$$

Время установления равновесия будет определяться параметром λ_1^2. Врем релаксации

$$T' = \frac{1}{\lambda_1^2 + \frac{1}{4}} = \frac{L'^2}{\pi^2 + \frac{1}{4}L'^2},$$

откуда, переходя снова от безразмерных величин к обычному времен

$$T = \frac{L^2\left(1 + \frac{\alpha c_0}{m_0}\right)}{\left(D' + \frac{\alpha c_0}{m_0}D + v^2\tau\right)\left[\pi^2 + \frac{1}{4}\left(\frac{\varepsilon v L}{D' + \frac{\alpha c_0}{m_0}D + v^2\tau}\right)^2\right]}. \qquad (22$$

Эта формула позволяет рассчитать, какие времена следует выбрать чтобы приблизиться к стационарному распределению изотопов внутр зоны. Очевидно, путь, который пройдет зона вдоль колонны за эт время, будет vT.

Максимальное разделение, достигнутое при стационарном состояни будет порядка $e^{-L'}$, т. е. порядка $e^{-\frac{\varepsilon \pi L}{D' + \frac{\alpha c_0}{m_0}D + v^2\tau}}$. Следовательно, оно определяется целиком масштабным множителем

$$\frac{\varepsilon v L}{D' + \frac{\alpha c_0}{m_0}D + v^2\tau} = \frac{\varepsilon v L}{D' + \frac{\alpha c_0}{m_0}D + D^*}. \qquad (23$$

Таким образом поставленная задача полностью решена в форме, удобной для численных оценок и для анализа экспериментальных результатов.

Проанализируем теперь результаты опытов Спеддинга с сотрудниками [1] по разделению изотопов азота. Используем формулу для стационарного распределения, упростив ее, пользуясь тем, что один из изотопов находится в малой концентрации. При $\mu_0 L' \ll 1$, формула для стационарного распределения оказывается

$$\mu = \mu_0 L' \frac{e^{-x'}}{1 - e^{-L'}} = A \exp\left\{-\frac{\varepsilon v x}{D' + \frac{\alpha c_0}{m_0}D + v^2\tau}\right\}, \qquad (24)$$

а решение нестационарной задачи

$$\mu = \mu_0 L' \frac{e^{-x'}}{1 - e^{-L'}} + e^{-x'/2 - t'/4}\sum_{n=1}^{\infty} B_n(\sin\lambda_n x' - 2\lambda_n \cos\lambda_n x')\, e^{-\lambda_n^2},$$

$$\lambda_n = \frac{\pi n}{L'} \ \text{ и } \ B_n = \frac{\mu_0 \lambda_n \left[1-(-1)^n e^{-L'/2}\right]}{L'\left(\frac{1}{4}+\lambda_n^2\right)}.$$

фифмируя (24), получаем

$$\lg \mu = \lg A - \frac{0{,}43\,\varepsilon v x}{D' + \frac{\alpha c_0}{m_0} D + v^2 \tau}.$$

формулу можно сопоставить с эмпирической формулой, приведенной боте [1]:

$$\lg \mu = \lg A - \frac{x \lg K}{\text{ВЭТТ}},$$

как

$$K - 1 = \varepsilon, \ \text{то} \ \lg(1+\varepsilon) = 0{,}43\,\varepsilon.$$

гда величина, обозначенная в работе как ВЭТТ, оказывается

$$\text{ВЭТТ} = \frac{D' + \frac{\alpha c_0}{m_0} D + v^2\tau}{v}.$$

Как будет доказано далее, мы можем пренебречь величинами D' и D по сравнению с $v^2\tau$. Отсюда

$$\text{ВЭТТ} = v\tau.$$

По данным [1] при скорости w растворителя 125 *мл/мин* при диамет-колонны 2 дюйма, т. е. 4,5 *см* и молярности вытесняющего раствора $= 0{,}12\,N$, получается ВЭТТ $= 0{,}44$ *мм*.

По данным той же статьи полная обменная емкость двухдюймовой юнны, заполненной смолой Dowex-50 составляет на 1 фут длины — эквивалента. Следовательно, скорость движения зоны v, для кото- задана в статье эффективная ВЭТТ, будет

$$v = \frac{0{,}125 \cdot 0{,}12 \cdot 30}{1{,}6 \cdot 60} \approx 0{,}005 \ \textit{см/сек}.$$

иравнивая далее $v\tau = 0{,}44$ *мм*, получаем $\tau \approx 10$ сек.

Мы видим, что в данном случае коэффициент квазидиффузии $D^* = v^2 t =$ $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ $см^2/сек$, действительно во много раз превосходит коэффи-ент молекулярной диффузии D', который во всяком случае меньше $^{-8}$ $см^2/сек$.

Теперь оценим время установления стационарного состояния

$$T = \frac{L^2}{v^2\tau} \frac{1}{\left[\pi^2 + \frac{1}{4}\left(\frac{\varepsilon L}{v\tau}\right)^2\right]}.$$

оведем оценку для длины зоны в 7 футов, т. е. в 200 *см*, при ско-сти 0,02 *см/сек*, ε по данным Спеддинга $2 \cdot 10^{-2}$

$$T = \frac{4 \cdot 10^4}{10 \cdot 4 \cdot 10^{-4} \cdot 15} = 7 \cdot 10^5 \ \text{сек.} \approx 7 \ \text{суток}.$$

куда путь, пройденный зоной, будет

$$vT = 7 \cdot 10^5 \cdot 0{,}02 = 140 \ \textit{м}.$$

Опыт показал, что установление равновесия в этих условиях происхо
после прохождения зоной пути в 150 *м*, что хорошо совпадает с рас
ной величиной.

Произведем еще оценку коэффициента диффузии ионов через зе
сорбента. Мы нашли, что $\tau = 10$ сек., с другой стороны, $\tau = kR^2/15$
Размер зерен смолы в опытах американских авторов был 150 меш, т
диаметр зерен был близок к 0,1 *мм*, а радиус $R = 5 \cdot 10^{-3}$ *см*, $k = 25$. Отс

$$D' = \frac{2{,}5 \cdot 10^{-5} \cdot 25}{150} = 4 \cdot 10^{-6}\ см^2/сек.$$

Приведенные численные оценки показывают, что теория хромато
фии позволяет правильно рассчитать как стационарное распределе
так и время установления равновесия, если известны параметры ε
характеризующие собой процесс, происходящий на ионите.

Выводы

Получено дифференциальное уравнение, описывающее процесс ра
ления изотопов на хроматографической колонне. Уравнение решается
для стационарного, так и для нестационарого случая. Из решения по
чается как величина максимального разделения, так и время устано
ния стационарного состояния. Полученные в работе формулы примен
к экспериментальным данным по разделению изотопов азота.

Академия наук СССР
Институт высокомолекулярных соединений и
Ленинградский политехнический институт

Поступила
21.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Spedding, J. Powell, H. Svec, Journ. Amer. Chem. Soc., 77, 6125, 1
2. С. Е. Бреслер, Я. С. Уфлянд, Журн. техн. физики, 23, 1443, 1953.
3 С. Е. Бреслер, Г. Е. Пикус, Журн. техн. физики, 26, 109, 1956.

THE THEORY OF THE CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF ISOTOPES

S. E. Bresler (Leningrad)

Summary

The paper presents a theoretical calculation of the chromatographic separatio
isotopes during passage through the column of a sharp zone of some substance. The b
differential equation describing the process of separation is obtained on introducing
concept of a lag in the establishment of the sorption equilibrium between the ionite
the solution.

In the case of isotopes with similar properties the differential equation leads to
well known equation for the exchange column that is solved with the aid of the Fou
series.

The complete solution obtained of the problem in particular allows the steady st
distribution of the isotopes within the zone and the time for establishing equi
rium to be obtained. The formulas derived were used to analyze the experimental d
of Spedding and collaborators on the separation of nitrogen isotopes.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 3

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ В РАСТВОРЕ

I. КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ ПЕРМАНГАНАТОМ КАЛИЯ И СЕРНОКИСЛЫМ ЦЕРИЕМ

Чжоу Шао-Минъ и С. В. Горбачев

Исследование кинетики окисления спиртов привлекало внимание огих исследователей.

Реакция окисления этилового спирта перманганатом калия в нейтральной среде па изучена Моровским и Стиглом [1], Эвансом и Дэи [2] и другими. Было доказано, при температурах до 100° С в нейтральном или слабощелочном растворе единствен- и продуктом является уксусная кислота.

Кинетика и механизм реакции окисления спиртов перманганатом калия, азотной слотой и хромовой смесью в различных условиях были подробно исследованы 3. Троновым и его сотрудниками [3, 4]. Ими было установлено, что скорость окисле- і спиртов перманганатом калия подчиняется обычному уравнению второго поряд-

$$kr = \frac{2,3}{a-b} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}.$$

и установили, что окисление спиртов состоит из двух стадий: этерификации и раз- кения сложных эфиров на альдегиды или кетоны. В зависимости от свойств окисли- ей либо первая стадия, либо последняя является лимитирующей.

Мерц, Стаффорд и Ватерс [5] изучили индуктированное солью закиси железа или екисью водорода окисление спиртов в кислом растворе перманганата калия и при- и к выводу, что в указанных условиях окисление спиртов можно рассматривать : единую стадию двухэлектронного превращения. Впоследствии Друммонд и Ва- с считали это причиной чрезвычайной медленности окисления спиртов сульфатом ия (IV) и марганца (III) [6]. Однако этим взглядом не полностью объяснялась чина чрезвычайной медленности рассмотренной реакции. В ряде случаев энергия ивации является существенным фактором, определяющим скорость химических цессов. К сожалению, этому фактору не уделяли должного внимания многие ис- дователи. Кинетика окисления некоторых органических соединений в кислом творе сульфата церия (IV) была исследована Конантом [7], Шортером и Хиншель- ом [8] и С. В. Горбачевым и Я. И. Вабелем [9]. Но кинетика окисления спиртов ьфатом церия (IV), по имеющимся у нас данным, еще не была изучена.

В настоящей работе была определена энергия активации при окислении жольких спиртов перманганатом в нейтральной и в кислой средах, также кислым раствором сульфата церия (IV). Цель нашей работы тоит в том, чтобы сопоставить величины энергии активации, получен- е при химическом и электрохимическом окислении.

Методика

В нашей работе были использованы 0,50 *M* (0,030 *M* для бензилового спирта). ные растворы изучаемых спиртов и 0,0125 *M* $KMnO_4$. Опыты проводились следую- м образом: в одну из двух колб наливалось 200 *мл* 0,0125 *M* $KMnO_4$, в другую около *мл* раствора изучаемого спирта. Колбы помещались в термостате, в котором коле- ие температуры не превышало ± 0,1°. После установления теплового равновесия. г помощи пипетки к раствору перманганата прибавляли 50 *мл* раствора спирта. кционная смесь при этом перемешивалась мешалкой. Изменение концентрации пер- ганата определялось йодометрическим методом через определенные промежутки мени. При окислении кислым раствором перманганата калия был применен 0125 *M* раствор $KMnO_4$, подкисленный серной кислотой.

Кинетика окисления тех же спиртов 0,0079 *M* сернокислым церием (IV) была учена потенциометрическим методом.

Все опыты проводились через каждые 10° от 20 до 70°С.

Результаты и обсуждение

Окисление перманганатом калия. Предварите… ные опыты показали, что скорость окисления альдегидов нейтральн… раствором перманганата калия в десятки раз больше, чем скорость окис… ния соответствующих спиртов. Поэтому суммарную реакцию можно о… сать следующим уравнением:

$$3RCH_2OH + 4KMnO_4 \rightarrow 3RCOOK + 4MnO_2 + KOH + 4H_2O.$$

Если реакция протекает по уравнению реакции второго порядка, то пол… чается

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a - x)\left(b - \frac{4}{3}x\right)$$

или

$$k\tau = \frac{2,3}{^4/_3 a - b} \lg \frac{b(a - x)}{a(b - ^4/_3 x)}, \quad (…$$

где a, b — исходная концентрация спирта и перманганата калия; x … убыль концентрации спирта через τ минут.

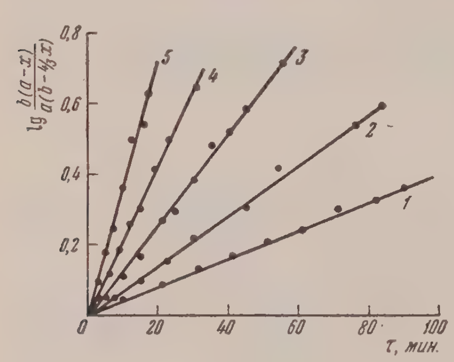


Рис. 1. Окисление бензилового спирта перманганатом калия в нейтральной среде: *1* — 19,6; *2*—30; *3*—40; *4*—50 и *5*—60° С

Рис. 2. Зависимость $\lg K$ от $1/T$ пр… окислении бензилового спирта пе… манганатом калия в щелочной сре…

В табл. 1 показано, что при изменении концентрации спирта боле… чем в 12 раз постоянство значения k в уравнении (1) хорошо удержи… вается.

Таблица 1

Значение k при окислении этилового спирта нейтральным раствором перманганата калия при 60° С

c_{KMnO_4}, M	$c_{C_2H_5OH}$	k, M^{-1} мин$^{-1}$
0,0098	0,0079	0,403
	0,0246	0,400
	0,0492	0,412
	0,0985	0,416

На рис. 1 представлено изменение значения $\lg \frac{b(a-x)}{a(b-^4/_3 x)}$, рассчита… ного из экспериментальных данных, во времени при окислении бензил… вого спирта при температурах от 20 до 60° С.

Зависимость логарифма величин k, полученных графическим методом, обратной температуры представлена на рис. 2. Вычисленная энергия ктивации равна $12{,}5 \pm 0{,}5$ *ккал/моль*. Величины энергии активации кисления ряда спиртов, полученные таким же путем, расположены первой строке табл. 2.

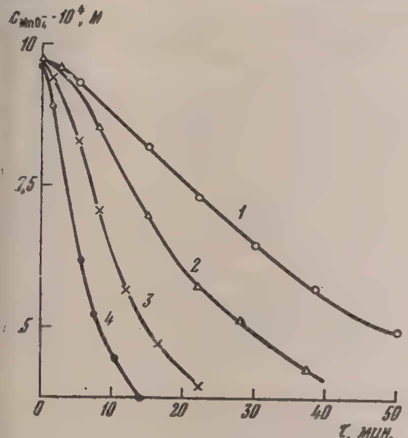
Таблица 2

еличина энергии активации окисления спиртов перманганатом калия и сульфатом церия (IV) в *ккал/моль* $\pm$ 0,5 *ккал/моль*

Окислитель	Спирты						
	CH_3OH	C_2H_5OH	*н*-C_3H_7OH	*изо*-C_3H_7OH	*н*-C_4H_9OH	*изо*-C_4H_9OH	$C_6H_5CH_2\cdot OH$
$KMnO_4$	19,2	14,0	14,0	13,0*	12,5	14,0	10,9
$KMnO_4$ (H_2SO_4 $3N$)					12,0		11,2
$Ce(SO_4)_2$ (H_2SO_4 $0{,}4N$)	23,0	28,0	20,1	19,0	22,0	19,9	18,5

* Вычислено по данным, относящимся к самому началу реакции, когда окисление ацетона можно не учитывать.

На рис. 3 приведены экспериментальные данные изменения концентрации перманганата во времени при окислении *н*-бутилового спирта в 3 N



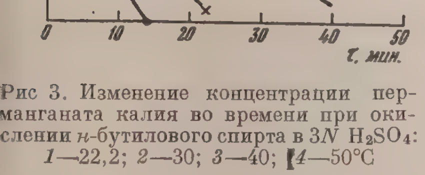


Рис 3. Изменение концентрации перманганата калия во времени при окислении *н*-бутилового спирта в $3N$ H_2SO_4: *1*—22,2; *2*—30; *3*—40; *4*—50°C

Рис. 4. Зависимость $\lg(1/\tau)$ от $1/T$ при окислении *н*-бутилового спирта кислым раствором $KMnO_4$. *1* — прореагировала $^1/_4$ $KMnO_4$; *2* — прореагировала $^1/_2$ $KMnO_4$

сернокислом растворе. Зависимость логарифма «средней скорости», $\lg(1/\tau)$ от обратной температуры (рис. 4) позволяет определить эффективную энергию активации этой реакции. Полученные результаты показаны во второй строке табл. 2.

Окисление сернокислым церием (IV)

Кинетика окисления спиртов кислым раствором сульфата церия (IV) была нами изучена потенциометрическим методом. На рис. 5 выражено изменение потенциала системы во времени при окислении *изо*-бутилового спирта.

Так как потенциал раствора чистого окислителя плохо воспроизводится и рассматриваемая нами реакция протекает с очень малой скоро-

стью, нам пришлось определить энергию активации приближенным сп. собом.

Если не учитывать изменения нормального потенциала в применяемı пределах температуры, то относительная скорость реакции приблиз тельно пропорциональна обратному промежутку времени $1/\Delta\tau$, через к торый реакция проходит с одним и тем же изменением потенциала системı

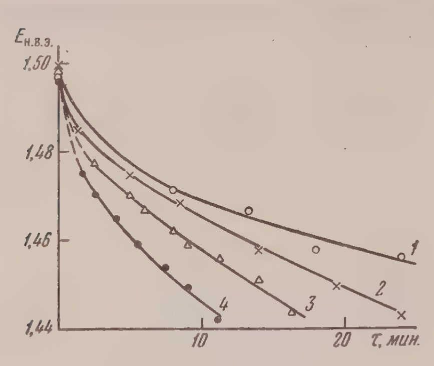


Рис. 5. Изменение потенциала системы во времени при окислении бензилового спирта сульфатом церия (IV): *1* — 70; *2* — 76; *3*—80 и *4*—85,3°С

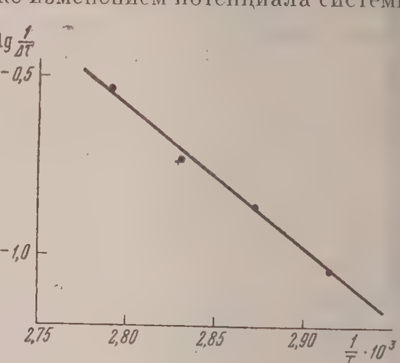


Рис. 6. Зависимость $\lg(1/\Delta\tau)$ от 1/: при окислении бензилового спирт сернокислым церием (IV)

Тогда энергию активации (см. третью строку табл. 2) можно вычислит: при помощи зависимости значений $\lg(1/\Delta\tau)$ от обратной температурı (рис. 6).

В работе Б. В. Тронова [3] более высокая скорость окисления спиртоı перманганатом в кислом растворе, чем в нейтральном, объясняется умень шением электролитической диссоциа- ции марганцовой кислоты, способ- ствующей образованию промежуточного комплекса, а не изменением в механиз- ме реакции. Полученные нами значе- ния энергии активации, которые суще- ственно не различаются в этих двух случаях (табл. 2), подтверждают этот взгляд.

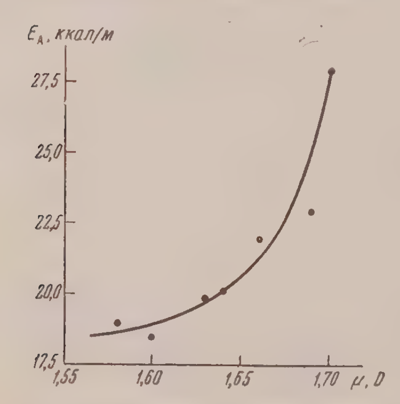


Рис. 7. Зависимость между величиной энергии активации окисления спиртов сернокислым церием и значением дипольного момента тех же спиртов

Большие различия в величине энергии активации при окислении спиртов перманганатом и церием позволяют предположить, что при действии этих окислителей механизм реакции различен. Таким образом медленность реакции окисления церием обусловливается не только тем, что окисление спиртов рассматривается как единая стадия двухэлектронного превращения, как высказано Мерцем [5], а каждый ион Ce^{4+} может принять только один электрон при его восстановлении, но и существованием высокого энергетического барьера, присущего самой реакции.

Нами было найдено, что между величиной энергии активации при окислении спиртов сернокислым церием и значением дипольного момента тех же спиртов существует определенная связь. Рис. 7 показывает, что чем больше дипольный момент спиртов, тем выше энергетический барьер процесса их окисления. Учитывая различия в значениях нормального потенциала церия (IV) в растворах разных кислот, Смит считает, что

[обр]азуются очень устойчивые комплексные анионы, например, $Ce(SO_4)_3^{=}$, [Ce]$(NO_3)_6^{=}$ и $Ce(ClO_4)_6^{=}$ в растворах соответствующих кислот [10]. Таким [обр]азом комплексный анион $Ce(SO_4)_3^{=}$ в изучаемом нами растворе притя[гив]ает к себе положительный полюс полярных молекул спиртов. Это [пре]пятствует отрыву электронов от их отрицательного полюса. Отсюда [сле]дует, что чем больше дипольный момент спиртов, тем сильнее притя[же]ние их положительного полюса к анионам $Ce(SO_4)_3^{=}$ и, следовательно, [тем] труднее осуществить переориентацию диполя, необходимую для от[ры]ва электронов от самих молекул. Можно предполагать, что этим объяс[ня]ется отмеченное выше возрастание энергии активации с ростом диполь[но]го момента спирта.

Выводы

1. Скорость окисления моноатомных спиртов перманганатом в нейт[ра]льной среде хорошо подчиняется уравнению реакции второго порядка.
2. Была определена энергия активации окисления некоторых спиртов [пе]рманганатом калия в нейтральном и в кислом растворах, а также [су]льфатом церия (IV) в кислой среде.
3. При сопоставлении величин энергии активации можно установить, [чт]о спирты окисляются перманганатом калия как в нейтральной, так и [в] кислой среде, по-видимому, по одному и тому же механизму.
4. Чрезвычайная медленность окисления спиртов церием обусловли[ва]ется высоким энергетическим барьером, присущим самой реакции.
5. Показана связь между энергией активации при окислении спиртов [с]ульфатом церия (IV) и величиной дипольного момента тех же спиртов.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
26.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Morawski, E. Stingl, Journ. prakt. Chem., [2], 18, 78, 1879.
2. W. L. Evans, J. E. Day, Journ. Amer. Chem. Soc., 38, 375, 1916.
3. Б. В. Тронов, А. А. Луканин, ЖРФ-ХО, ч. хим., 59, 1157, 1927; 60, 181, 1928; 61, 727, 1929.
4. Б. В. Тронов, А. А. Луканин, И.И. Павлинов, ЖРФ-ХО, ч. хим. 59, 1173, 1927.
5. J. H. Merz, G. Stafford, W. A. Waters, Journ. Chem. Soc., 638, 1951.
6. A. Drummond, W. A. Waters, Journ. Chem. Soc., 435, 1953.
7. J. B. Conant, J. G. Aston, C. O. Tongberg, Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 407, 1930.
8. J. Shorter, C. Hinshelwood, Journ. Chem. Soc., 3276, 1950.
9. С. В. Горбачев, Я. И. Вабель, Журн. физ. химии, 28, 1782, 1954.
10. G. F. Smith, Cerate Oxidimetry, Columbus, 1942.

AN INVESTIGATION INTO THE KINETICS OF ALCOHOL OXIDATION IN SOLUTION

I. THE KINETICS OF THE OXIDATION OF ALCOHOL BY POTASSIUM PERMANGANATE AND CERIUM SULFATE

Chou Shao-Min and *S. V. Gorbachev (Moscow)*

Summary

The rate of oxidation of monoatomic alcohols by permanganate in neutral solution [o]beys well second order reaction kinetics. The activation energies of oxidation of some al[c]ohols by potassium permanganate in neutral and acid solutions and by cerium IV sulfate [i]n acid solutions have been determined. A comparison of the values obtained showed [t]hat the alcohols are oxidized by potassium permanganate both in neutral and acid media [e]vidently in accordance with a single mechanism.

The extraordinary sluggishness of the reaction with cerium is due to the high energy [b]arrier characteristic of the reaction itself.

A correlation has been established between the activation energy in the oxidation [o]f alcohols by cerium IV sulfate and their dipole moments.

ЗАВИСИМОСТЬ ПОТЕНЦИАЛА УГОЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА СРАВНЕНИЯ ОТ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВЛЕННОМ КРИОЛИТЕ

Л. Н. Антипин и Н. Г. Тюрин

В последнее время в качестве электрода сравнения в расплавах, с держащих кислород, получил распространение угольный электр Предположение о том, что потенциал такого электрода определяется с бированным на угле кислородом, было высказано О. А. Есиным, Л. К. Га риловым и Б. М. Лепинских [1]. В работах [2—4] эти представления бы перенесены на криолит-глиноземный электролит и, наконец, в [5] бы показано, что зависимость потенциала угольного электрода от парциал ного давления кислорода в газовой фазе подчиняется формуле:

$$E = 2{,}3\frac{RT}{nE}\lg\frac{P^0_{O_2}}{P_{O_2}}. \quad (1)$$

При исследовании криолит-глиноземных расплавов часто встречает необходимость внесения в величину потенциала поправок на концентр цию глинозема. В этих случаях считается, что такие поправки могут бы сделаны, исходя из уравнения:

$$E = 2{,}3\frac{RT}{nF}\lg\frac{c_{Al_2O_3}}{c_{Al_2O_3\ \text{нас}}}, \quad (2)$$

Сложный характер некоторых явлений, происходящих на угольн электроде с изменением в криолите содержания глинозема [6], дает осн вание сомневаться в возможности применения формулы (2) для указанн цели.

Для выяснения этого в настоящей работе была поставлена задача найт зависимость потенциала угольного электрода от содержания Al_2O_3.

Экспериментальная часть

Определение потенциала производилось двумя методами. В первом из них прим нялась ячейка, изображенная на рис. 1. Она состояла из двух отделений, разделенны диафрагмой. Центральное отделение *4* заполнялось электролитом с большим содер жанием глинозема (16%). В отделении *6* концентрация Al_2O_3 в процессе опыта изменя лась от 0 до 16% (через каждый 1%). Диафрагмой *5* служила плавленая магнезия хорошо зарекомендовавшая себя ранее [7]. Измерение разности потенциалов межд центральным электродом *2* и тиглем *3*, служившим вторым электродом, производилос потенциометром ППТВ-1. Величины диффузионного и мембранного потенциалов, ка и прежде [7], при измерении не учитывались.

Во втором методе использовалась в основном та же установка, которая ране применялась для изучения анодного эффекта [8]. Ячейка была максимально упро щена и состояла из графитового стакана — катода и угольного стержня — анода.

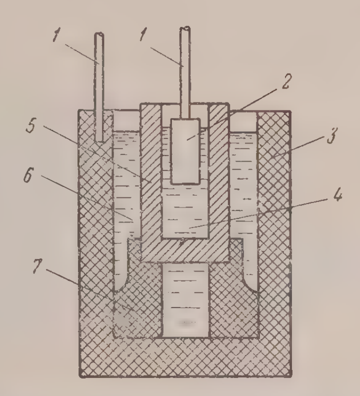
Измерения для каждого содержания глинозема производились со свежим анодом Начальный потенциал анода E_1, определялся по отношению к катоду при отсутстви тока. Затем включался ток и непосредственно перед появлением анодного эффекта прои водился второй замер на зажимах ячейки *. Для определения величины потенциала при котором возникает анодный эффект, кроме напряжения V, при каждом содержа нии Al_2O_3, измерялось сопротивление между катодом и анодом R.

* Катодная поляризация из-за большой площади тигля в расчет не принималась

Интересовавший нас потенциал угольного электрода определялся формуле

$$E_a = (V - IR) - E_1. \tag{3}$$

Рис. 1. Схема элемента для измерения разности потенциалов в системе C $|Na_3AlF_6 + 16\% Al_2O_3:$ $Na_3AlF_6 + n\% Al_2O_3|$C. *1* — нихромовые токоподводы; *2* — графитовый электрод; *3* — графитовый тигель; *4* — расплав $Na_3AlF + 16\% Al_2O_3$; *5* — диафрагма из плавленой магнезии; *6* — расплав $Na_3AlF + n\% Al_2O_3$; *7* — графитовая подставка



Возможность применения такого метода основана на предположении, потенциал анодного эффекта с увеличением содержания Al_2O_3 изме-

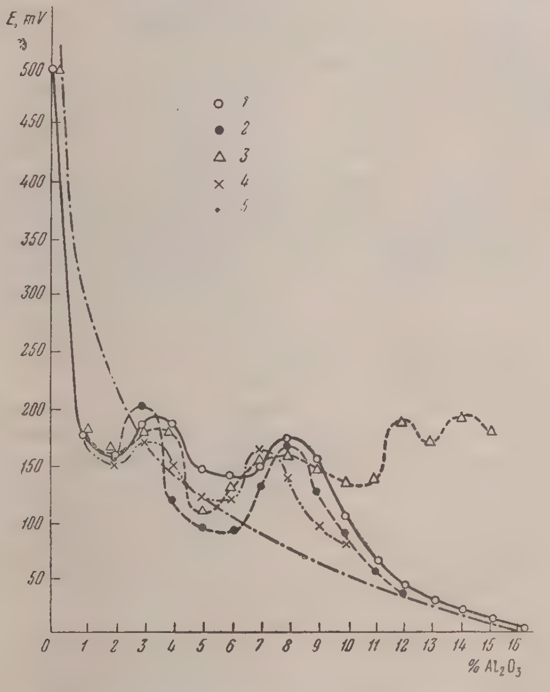


Рис. 2. Зависимость потенциала угольного (кислородного) электрода от содержания глинозема в расплавленном криолите: *1* — сразу после загрузки Al_2O_3; *2* — после 10-минутной выдержки перед измерением ; *3* — в присутствии избыточного количества алюминия в отделении *6* (рис. 1); *4* — по отношению к потенциалу разряда фтора; *5* — вычисленная по уравнению (2)

няется незначительно. Как указывалось ранее [8], в этот момент наступает разряд фтора, изменением концентрации которого в электролитах разного состава можно пренебречь. Следовательно, величина, определенная

по формуле (3), представляет собой потенциал кислородного электр по отношению к потенциалу разряда фтора.

Так как в алюминиевой ванне электролит всегда находится в конта с металлом, представлялось интересным рассмотреть влияние его прис ствия на измеряемую э. д. с. С этой целью были проведены особые опы при наличии в отделении *6* избыточного количества алюминия.

Обсуждение результатов

На рис. 2 приведены кривые изменения потенциала угольного эле рода в зависимости от концентрации глинозема в электролите, снят описанными методами при разных условиях.

Кривые *1*, *2* и *3* были получены в ячейке, изображенной на рис. Различие между ними заключается в том, что первая кривая снимал сразу же после растворения введенной порции глинозема, а вторая после 10-минутной выдержки пе каждым измерением. Кривая *3* бы получена в присутствии металла.

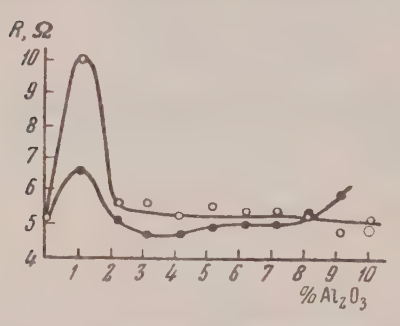


Рис. 3. Изменение сопротивления ячейки $C|Na_3AlF + n\% \ Al_2O_3|$ с содержанием глинозема: *1* — со свежим анодом; *2* — с анодом, подвергавшимся анодному эффекту

Зависимость *4*, найденная втор методом по отношению к потенциа разряда фтора, оказалась располож ной значительно выше по оси динат. Для более полного сопостав ния ее с кривыми *1*, *2* и *3* она бы смещена вниз на 530 mV.

Как видно из рис. 2, кривые *1*, *4*, несмотря на сложный характер, хо шо совпадают между собой. Исклю ние составляет кривая *3*, снятая присутствии алюминия. Совпаде ее с остальными наблюдаются тол до содержания 9% Al_2O_3. Это сви тельствует о сильном влиянии на пот циал угольного электрода, растворенного в электролите металла.

Характер всех кривых, вероятно, говорит о сложном взаимодейст глинозема с расплавленным криолитом.

Сравнение экспериментальных данных с кривой *5*, вычисленной уравнению (2), свидетельствует о невозможности применения последн для внесения концентрационных поправок в величину анодного пот циала. По этой причине к применению угольного электрода сравне следует подходить осторожно и пользоваться им в ячейке без диафраг только при постоянном (желательно большом) содержании глинозе Наличие магнезитовой диафрагмы, подобной описанной здесь и ранее [позволяет, однако, применять его для исследования криолит-глиноз ных расплавов без особых опасений.

При измерении сопротивления ячейки было обнаружено, что оно св образно меняется с содержанием глинозема (рис. 3). При содержан глинозема 1% наблюдается довольно резкий максимум, который особен сильно проявляется на электроде, подвергавшемся анодному эффек При концентрации Al_2O_3 больше 2% сопротивление меняется очень ма

Выводы

1. Двумя независимыми методами установлена сложная зависимо потенциала угольного электрода от содержания глинозема в криолит констатировано влияние на потенциал растворенного в электролите м талла.

2. Показано, что сопротивление между электродами в системе $Na_3AlF + n\% Al_2O_3|C$ имеет максимум при содержании 1% Al_2O_3. В интервале 2—10% Al_2O_3 оно меняется незначительно.

Политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступила
28.IX.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Есин, Л. К. Гаврилов, Б. М. Лепинских, ДАН, 88, 713, 1953.
2. С. И. Ремпель, Н. А. Анишева, Л. П. Ходак, ДАН, 97, 859, 1954.
3. Л. Н. Антипин, ДАН, 99, 1019, 1954.
4. Л. Н. Антипин, Журн. физ. химии, 30, 1425, 1956.
5. Л. Н. Антипин, А. Н. Худяков, ДАН, 100, 93, 1955.
6. Л. Н. Антипин, С. Ф. Важенин, Н. Г. Тюрин, Сб. Тр. Уральск. политехн. ин-та, 58, 256, 1956.
7. Л. Н. Антипин, Журн. физ. химии, 30, 1767, 1956.
8. Л. Н. Антипин, Н. Г. Тюрин, Журн. физ. химии, 31, 1103, 1957.

THE DEPENDENCE OF THE POTENTIAL OF A CARBON REFERENCE ELECTRODE ON THE QUANTITY OF OXYGEN IN MOLTEN CRYOLITE

***L. N. Antipin* and *N. G. Turin* (Sverdlovsk)**

Summary

Measurement of the potential differences of the cell $C|Na_3AlF_6+16\% Al_2O_3|Na_3AlF_6+n\% Al_2O_3|C$ with a magnesite membrane disclosed a complicated relationship between the potential of a carbon electrode and the alumina content of molten cryolite. A similar relationship has been found when measuring the potential of a carbon electrode with reference to the discharge potential of fluorine. The effect was established on the carbon electrode potential of the aluminium dissolved in the electrolyte.

The ohmic resistance of the cell $C|Na_3AlF + n\% Al_2O_3|C$ was found to have a maximum at an Al_2O_3 content of 1%. No marked changes in the resistance have been observed over the range 2—10% Al_2O_3.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 Ј

ВОССТАНОВЛЕНИЕ АНИОНА BrO_3^- НА КАПЕЛЬНОМ РТУТНО ЭЛЕКТРОДЕ

I. ПОЛЯРОГРАФИЯ BrO_3^- В ПРИСУТСТВИИ ОДНОЗАРЯДНЫХ КАТИОНОІ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ pH

В. И. Зыков и С. И. Жданов

Уже первые измерения [1] показали, что ионы BrO_3^- восстанавливаются тем ле чем выше валентность катионов индифферентного электролита. Сравнением высот в BrO_3^- и Cd^{2+} было установлено, что восстановление BrO_3^- сопровождается прис динением шести электронов ($n = 6$).

Позднее Орлеман и Кольтгоф [2] подробно изучали восстановление JO_3^- BrO_3^- в кислых растворах, распространили развитые ими представления о механи процесса на восстановление анионов в нейтральной и щелочной средах и пришл выводу, что в этих условиях восстанавливаются нейтральные или даже положител заряженные частицы типа $MBrO_3$ или $M_2BrO_3^+$ (M^+ — однозарядный катион). (изучали также влияние природы и концентрации индифферентного электролита обнаруженные явления не объяснили. Для определения n они применили уравне Ильковича и нашли, что $n = 6$. Следует отметить, что поляризационные кривые, лученные Орлеманом и Кольтгофом, в большинстве случаев искажены. Эти искаже авторы рассматривают как «водяные волны», представление о которых ошибочно

М. Г. Козловский с сотрудниками [4] вычислили n для восстановления Br в присутствии двухзарядных катионов по уравнению Ильковича; было найдено, n колеблется от 3 до 6.

В целом литература по восстановлению броматов не дает достаточно ясного пр ставления о механизме процесса.

Экспериментальная часть

Восстановление BrO_3^- изучалось на полярографической установке с визуальн отсчетом. С целью сведения к минимуму вибрации, особенно легко нарушающей н мальную работу капилляра при очень отрицательных потенциалах, ячейка устан ливалась в хорошо амортизированный воздушный термостат [5].

Все опыты выполнены с одним капилляром с круглым каналом; радиус кап ляра $r = 0{,}0438$ *мм*, длина 268 *мм*; скорость вытекания ртути [4] при высоте ртутн столба 300 *мм* $m = 1{,}92$ *мг/сек*, период капания τ, измеренный в 1 N KCl при 25° $\varphi = -0{,}46$ (н. к. э.) и давлении $h = 300$ *мм* рт. ст., равен 6,6 сек. Потенциал ртут капли во всех опытах измерялся относительно н. к. э. Сила тока измерялась гальва метром с максимальной чувствительностью $3{,}5 \cdot 10^{-8}$ А на деление шкалы. И браженные на рисунках поляризационные кривые не исправлены на остаточные то но во всех расчетах остаточный ток учитывался. Опыты проводились при 25° ± 0,1 так, что вся полярографическая ячейка находилась при одинаковой температу Перед измерениями через раствор полтора часа пропускался электролитический дород, очищенный от следов кислорода пропусканием через нагретую до 300° С труб с палладированным асбестом. Принимались меры предосторожности против попа ния в раствор поверхностно-активных веществ. Максимумы второго рода исклю лись подбором режима работы капилляра [4]. Для нашего капилляра они не набл даются даже в наиболее благоприятных для их возникновения условиях в интерва $h = 200—400$ *мм* рт. ст.; поэтому в качестве рабочего было выбрано давление h $= 300$ *мм* рт. ст.

Для приготовления растворов использовалась дважды дистиллированная в (вторая перегонка производилась из щелочного раствора $KMnO_4$) и химически чис реактивы. Кроме того, соли обычно дополнительно перекристаллизовывались дважды перегнанной воды и сушились или даже прокаливались при температуре, бл кой к температуре плавления. $(CH_3)_4NBrO_3$ и $(CH_3)_4NOH$ были синтезированы нами $(CH_3)_4NBr$. В опытах, проводившихся при низких pH, применялся выносный ан pH измерялись стеклянным электродом и ламповым потенциометром ЛП-5.

Влияние природы и концентрации инди ферентного электролита на кинетику во становления BrO_3^- в щелочной, нейтральной слабокислой среде. На рис. 1 изображен ряд поляризаци

:: кривых восстановления BrO_3^- в присутствии различных однозаряд- :: катионов. В разбавленных растворах площадка предельного тока $i_{пр}$ ражена менее отчетливо, чем в более концентрированных (ср., напри- , кривые *3* и *4*). В 0,1 *M* NaCl волна BrO_3^- сливается с фоном. В 0,1 *M* l волна BrO_3^- выражена плохо, а на фоне $(CH_3)_4NBr$ она сильно растя- га (кривая *5*).

Предельный ток $i_{пр}$ для BrO_3^- в нейтральной и щелочной средах опорционален $\sqrt{h}$; прямая $i_{пр}$, $\sqrt{h}$ проходит через начало координат, е это указывает на диффузионную природу $i_{пр}$. Предельный ток про- рционален концентрации BrO_3^-.

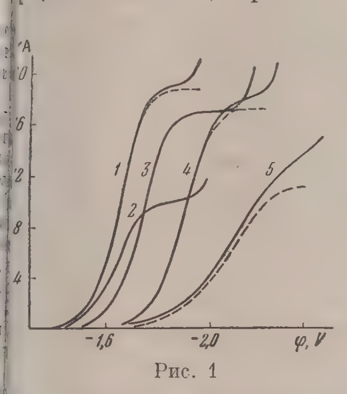


Рис. 1

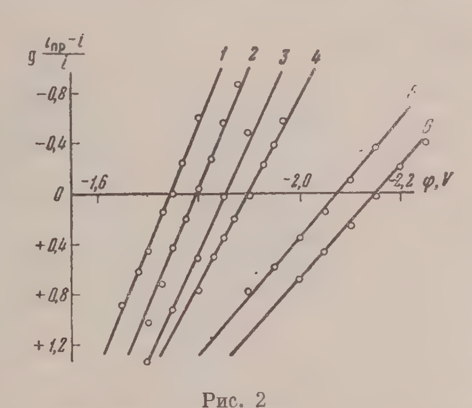


Рис. 2

ис. 1. Поляризационные кривые BrO_3^-: *1* — 3,7 *M* KCl + $7\cdot10^{-4}$ *M* BrO_3^-; *2*—1*M* CsCl+ -3,53$\cdot10^{-4}$ *M* BrO_3; *3*—1*M* LiCl+7,05$\cdot10^{-4}$*M* BrO_3^-; *4* — 0,1 *M* LiCl + 7,06$\cdot10^{-4}$ *M* BrO_3^- — 1*M* $(CH_3)_4NBr$ + 7,05$\cdot10^{-4}$*M* BrO_3^-; пунктирными линиями показаны кривые, исправленные на остаточный ток

ис. 2. Графики φ, $\lg\frac{i_{пр}-i}{i}$ для волны BrO_3^- в нейтральных растворах: *1* — 0,1 *M* CsCl; *2* — 0,1*M* RbCl; *3* — 0,1 *M* KCl; *4* — 0,1 *M* LiCl; *5* — 1 *M* $(CH_3)_4$ NBr; *6* — 0,2 *M* $(CH_3)_4NBr$

При изменении pH от 5 до 12 поляризационная кривая BrO_3^- практически не изменяется. Мы определяли *n* для восстановления BrO_3^- на фоне 1 *N* $CaCl_2$ микрокулонометрически [6]. В присутствии двухзарядных катионов площадка $i_{пр}$ BrO_3^- более протяженная, чем в присутствии однозарядных катионов.

Опыт показал, что в нейтральных и щелочных растворах $n = 6$.

На кинетику разряда BrO_3^- существенным образом влияет природа и концентрация индифферентного электролита, что иллюстрируется табл. 1. С увеличением концентрации фона $\varphi_{1/2}$ смещается в положительную сторону по полулогарифмическому закону с угловым коэффициентом $\xi = \partial\varphi_{1/2}/\partial \lg[M^+]_0$, зависящим от природы катиона (табл. 1). В ряду $Cs^+ - Li^+$ ξ увеличивается. При увеличении концентрации $(CH_3)_4N^+$ волна BrO_3^- также смещается в положительную сторону. При одинаковой концентрации фона $\varphi_{1/2}$ BrO_3^- смещается в отрицательную сторону в ряду $Cs^+ - Li^+$.

При добавлении к раствору желатины до концентрации 0,01% $\varphi_{1/2}$ независимо от pH сдвигается в отрицательную сторону примерно на 100 mV; $i_{пр}$ при этом остается неизменным.

На рис. 2 приведены графики φ, $\lg\frac{i_{пр}-i}{i}$. Величина углового коэффициента прямых *b* (табл. 1) указывает на существенную необратимость

Таблица 1

Восстановление BrO_3^- в нейтральных растворах однозарядных катионов

Фон	Концентрация фона, *M*	$-\varphi_{1/2}$, *V*	ξ	*b*	α
	0,1	(1,910)			
LiCl	0,5	1,795	0,225	0,123	0,48
	1,0	1,725			
	2,0	1,640			
	0,7	1,725			
	1,0	1,705			
NaCl	1,4	1,675	0,205	0,118	0,50
	1,7	1,665			
	2,0	1,650			
	3,0	1,600			
	0,1	(1,85)			
	0,25	1,770			
KCl	0,5	1,740	0,120	0,109	0,54
	1,0	1,700			
	2,0	1,665			
	3,7	1,645			
	0,1	1,795			
RbCl	0,25	1,760	0,115	0,104	0,57
	0,5	1,710			
	1,0	1,680			
	0,1	1,747			
	0,25	1,700			
CsCl	0,5	1,670	0,110	0,100	0,59
	1,0	1,635			
	0,2	2,170			
$(CH_3)_4NBr$	1,0	2,070	—	0,218	0,27

процесса. При переходе от $(CH_3)_4N^+$ к катионам щелочных металлов резко уменьшается; *b* уменьшается также в ряду $Li^+ — Cs^+$, но значи тельно меньше. При изменении концентрации фона в пределах 0,1—4 *N* не изменяется.

Изложенный экспериментальный материал приводит к следующи соображениям относительно механизма разряда аниона BrO_3^- в нейтралі ной и щелочной средах. Восстановление BrO_3^- протекает согласно стехис метрическому уравнению:

$$BrO_3^- + 6e^- + 3H_2O \rightarrow Br^- + 6\ OH^-. \quad (1$$

Выше указывалось, что в нейтральных и щелочных растворах одно зарядных катионов pH среды не влияет на кинетику процесса. Следова тельно, в замедленной (потенциалопределяющей) стадии ионы H^+ и OH участия не принимают.

Так как восстановление BrO_3^- идет непосредственно до низшей степени валентности (Br^-), то замедленной стадией процесса, по-видимому, является присоединение первого электрона:

$$BrO_3^- + e^- \rightarrow BrO_3^{2-}. \quad (2$$

Наблюдаемые на опыте явления могут быть объяснены при предполо жении, что в двойном электрическом слое существует равновесие

$$M^+ + BrO_3^- \leftrightarrows [M^+ \ldots BrO_3^-], \quad (3)$$

...щее к образованию ионных пар, и что на катоде разряжаются анионы BrO_3^-, которые входят в состав этих ионных пар*.

Согласно нашим данным $\varphi_{1/2}$ BrO_3^- не зависит от концентрации BrO_3^-, ...о указывает на первый порядок реакции по BrO_3^-. Поэтому выражение ...я средней силы тока при $[BrO_3^-]_0 \leqslant [M^+]_0$, согласно теории замедлен...ого разряда, может быть приближенно записано в следующем виде:

$$\frac{\bar{i}}{1-\dfrac{\bar{i}}{\bar{i}_{пр}}} = k\,[M^+]_0\,[BrO_3^-]_0 \exp\left(\frac{F\psi_1}{RT}\right) \exp\left(-\frac{F\psi_2}{RT}\right) \exp\left[\frac{\alpha F}{RT}(\varphi-\psi_1)\right], \qquad (4)$$

...де $\bar{i}$ — сила тока при данном φ, $[BrO_3^-]_0$ и $[M^+]_0$ — концентрации BrO_3^- ... катиона в глубине раствора.

Под величиной ψ_1 обычно подразумевается потенциал на расстоянии ...дного ионного радиуса от поверхности электрода. Однако, так как ...ы предполагаем, что разряжается анион, входящий в состав ионной ...ары вместе с катионом M^+, то в этом случае, на что впервые обратил вни...ание А. Н. Фрумкин [7, 8], под ψ_1 правильнее подразумевать не среднее ...начение потенциала на некотором определенном расстоянии от поверх...ости электрода, а значение потенциала в двойном слое вблизи катода, в ...ом месте, где располагается центр заряда аниона BrO_3^-. Потенциал этот ...лагается из среднего потенциала ионов, входящих в состав двойного слоя и некоторого добавочного положительного потенциала, зависящего от близости катионов M^+. Так как в предложенной картине необходимо учитывать различие в значениях ψ_1-потенциала для аниона и катиона, то мы, сохраняя обозначение ψ_1 для аниона, ввели новое обозначение ψ_2 для потенциала в той точке, в которой находится центр катиона.

Можно предполагать, в первом приближении, что зависимость ψ_1- и ψ_2-потенциалов от строения двойного слоя в целом та же, что и для среднего значения потенциала.

Остальные обозначения в уравнении (4) имеют свое обычное значение.

При $\bar{i} = {}^1/_2\bar{i}_{пр}$; $\varphi = \varphi_{1/2}$. После логарифмирования и преобразований получаем:

$$\varphi_{1/2} = k' + \frac{RT}{\alpha F}\ln[M^+]_0 + \psi_1 + \frac{\psi_1-\psi_2}{\alpha}. \qquad (5)$$

Из теории строения диффузного двойного электрического слоя следует, что для одно-однозарядного электролита и отрицательно заряженной поверхности электрода

$$\psi_1 \sim k'' + \frac{RT}{F}\ln[M^+]_0. \qquad (6)$$

В первом приближении можно принять, что разность $\psi_1 - \psi_2$ не зависит от концентрации фона.

Подставляя (6) в (5), получаем

$$\varphi_{1/2} = k''' + 2{,}3\,\frac{RT}{F}\left(\frac{1+\alpha}{\alpha}\right)\lg[M^+]_0. \qquad (7)$$

Последнее выражение приближенно описывает наблюдающуюся на опыте полулогарифмическую зависимость $\varphi_{1/2}$ от $[M^+]_0$.

---

* Поведение ионных пар, находящихся в сильном электрическом поле электрода и в глубине раствора (влияние радиуса и заряда частиц, составляющих ионную пару, на их прочность, а также влияние температуры на константу диссоциации), по-видимому, качественно аналогично.

Как показывает опыт, α в широком интервале концентраций ф остается неизменной. Выражение (7) поэтому может быть использов для приближенного вычисления

$$\xi = 2{,}3\frac{RT}{F}\left(\frac{1+\alpha}{\alpha}\right).$$

Если положить $\alpha = 0{,}5$, то величина ξ по выражению (7) равна 0,1 Опытные значения ξ (см. табл. 1) лежат в пределах 0,110—0,255 и висят от природы катиона фона, что не учитывается уравнением (Это объясняется тем, что исходные уравнения при выводе (7) являю приближенными и не учитывают ряда факторов, влияющих на величи $\varphi_{1/2}$. К их числу можно отнести, например, поляризацию аниона Br(под действием электрического поля катиона ионной пары, а также и неко рую специфическую адсорбцию катионов. Из данных по дифференциальн емкости ртутного электрода в растворах катионов щелочных металлов [следует, что емкость при отрицательном заряде поверхности в ряду Li^+—C увеличивается. Причина этого явления не может быть окончатель установлена, но, возможно, что оно указывает на некоторое превышен концентрации ионов с большим радиусом, как Cs^+, в двойном слое н той, которую следовало бы ожидать на основании элементарной теор диффузного двойного слоя, т. е. на некоторую, хотя и небольшую, сп цифическую адсорбцию этих ионов, с которой должен быть связан сдв ψ_1-потенциала в положительную сторону. Этим можно объяснить сдв потенциала полуволны BrO_3^- в положительную сторону при переходе Li^+ к Cs^+, обнаруженный нашими опытами. Увеличение скорости пр цесса в ряду Li^+ — Cs^+ наблюдается и при электровосстановлении анио $S_2O_8^{2-}$, как это показано Н. В. Николаевой и Б. Б. Дамаскиным [10].

Специфическая адсорбция катиона $(CH_3)_4N^+$ значительно больше, че адсорбция катионов щелочных металлов. С этой точки зрения, $\varphi_{1/2}$ BrO на фоне $(CH_3)_4NBr$ должен был бы быть еще более положительным. Опыт однако, показывает обратное. Это противоречие можно объяснить сле дующим образом. В случае катиона с таким большим радиусом вероя ность образования ионной пары с анионом BrO_3^- сильно падает по срав нению с катионами щелочных металлов, в особенности вблизи сильн отрицательно заряженной поверхности; ускоряющее действие катион $(CH_3)_4N^+$, следовательно, может быть меньше, чем катионов щелочны металлов.

Возможно, что в случае восстановления иона BrO_3^- на скорость реакции существенно влияет не только изменение ψ_1-потенциала, но и деформация аниона электрическим полем катиона, увеличивающая его реакционную способность [11]. Последний эффект для иона $(CH_3)_4N^+$ также должен быть слабее выражен, чем для катионов щелочных металлов. Интересно, что при восстановлении ионов $S_2O_8^{2-}$, которое происходит при значительно менее отрицательных потенциалах, ускоряющее действие катионов $(CH_3)_4N^+$ превышает ускоряющее действие катионов щелочных металлов, включая и Cs^+, как это было доложено Н. В. Николаевой и Б. Б. Дамаскиным на Электрохимической конференции в г. Вильнюсе в мае 1956 г.

В о с с т а н о в л е н и е BrO_3^- в к и с л о й с р е д е. Если раствор, содержащий BrO_3^-, который дает волну, соответствующую кривой *2* рис. 3, подкислить, то при pH $\sim$ 4 на поляризационной кривой появляется новая волна, расположенная при значительно более положительных потенциалах (кривая *3*, рис. 3). При дальнейшем увеличении концентрации кислоты эта волна возрастает пропорционально концентрации H^+-ионов (кривые *4* и *5*, рис. 3) и достигает предельной высоты (кривые *6* и *7*, рис. 3), примерно равной высоте волны BrO_3^- в нейтральных и щелочных растворах той же концентрации (ср. с кривой *2*, рис. 3).

При добавлении к кислому раствору раствора соли BrO_3^- также появляется ая волна BrO_3^- (кривая *3*, рис. 4). $i_{пр}$ этой волны возрастает пропор- нально концентрации BrO_3^- до тех пор, пока не достигнет величины $i_{пр}$ H^+-иону. При дальнейшем увеличении концентрации BrO_3^- $i_{пр}$ этой ны остается неизменным.

Предельный ток для BrO_3^- в кислых растворах также имеет диффузион- о природу.

Как и в нейтральной среде, восстановление BrO_3^- в кислой среде про- ает с участием шести электронов, что следует уже из равенства $i_{пр}$ BrO_3^- нейтральных и кислых (при $[BrO_3^-]_0 \ll [H^+]_0$) растворах (ср. кривые *6*

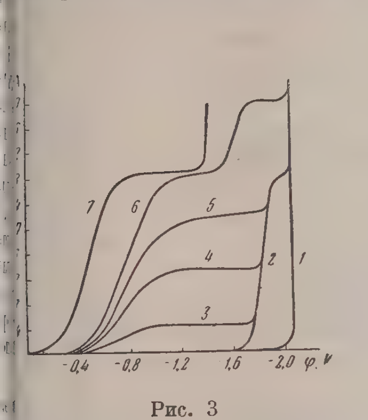


Рис. 3

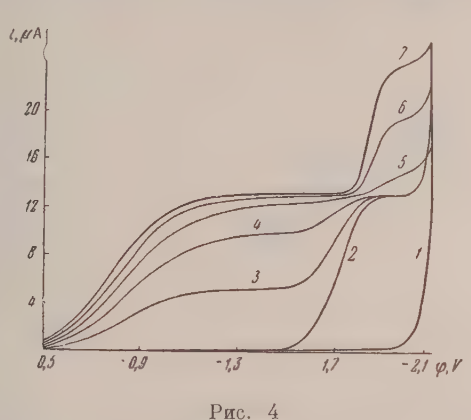


Рис. 4

с. 3. Поляризационные кривые BrO_3^- на фоне 0,1 *M* KCl при различных pH: $rO_3^-] = 1{,}12 \cdot 10^{-3}M$: *1* — 0,1 *M* KCl (фон); *2* — pH = 7,1; *3* — pH = 3,38; *4* — pH = = 2,9; *5* — pH = 2,7; *6* — [HCl] = $3{,}8 \cdot 10^{-3}M$; *7* — [HCl] = $10^{-1}M$

с. 4. Поляризационные кривые BrO_3^- в кислой среде при избытке H^+-ионов: *1* — *M* KCl (фон); *2* — 1 *M* KCl + $1{,}2 \cdot 10^{-3}M$ HCl; $[BrO_3^-]$: *1* и *2* 0; *3* — $1{,}96 \cdot 10^{-4}$; *4* — $3{,}84 \cdot 10^{-4}$; *5* — $5{,}66 \cdot 10^{-4}$; *6* — $7{,}4 \cdot 10^{-4}$ и *7* — $9{,}9 \cdot 10^{-4}M$

2, рис. 3). Нами было выполнено также микрокулонометрическое опреде- ние *n* при выполнении указанного условия; результаты представлены рис. 5.

Как видно из рис. 5, опытные точки хорошо ложатся на прямую $n = 6$. Следовательно, восстановление BrO_3^- в кислых растворах проте- ает по уравнению

$$BrO_3^- + 6e^- + 6H^+ \rightarrow Br^- + 3H_2O. \qquad (8)$$

Согласно этому уравнению предельная высота волны BrO_3^- в кислых астворах при увеличении концентрации ионов H^+ в случае избытка онов BrO_3^- или при увеличении концентрации BrO_3^- в случае избытка H^+-ионов должна достигаться при равенстве потока ионов H^+ ушесте- енному потоку BrO_3^-:

$$[H^+]_0 D_{H^+}^{1/2} = 6\,[BrO_3^-]_0 D_{BrO_3^-}^{1/2}. \qquad (9)$$

Согласно нашим данным*, в 1 *M* KCl $D_{H^+} = 7{,}9 \cdot 10^{-5}$ и $D_{BrO_3^-} =$

* Приведенные значения реальных коэффициентов диффузии BrO_3^- и H^+ рассчи- аны по уравнению Ильковича.

$= 1{,}33 \cdot 10^{-5}$ *см*^{2} *сек*$^{-1}$. Следовательно,

$$\frac{[H^+]_0}{[BrO_3^-]_0} = 6\left(\frac{1.33\cdot10^{-5}}{7{,}9\cdot10^{-5}}\right)^{1/2} = 2{,}46.$$

Таким образом одна волна восстановления BrO_3^- в кислых раство должна наблюдаться в растворе, в котором концентрация H^+-ионов п мерно в 2,5 раза превышает концентрацию BrO_3^-, что подтверждается опыте. При $[H^+]_0 > 2{,}5\ [BrO_3^-]_0$ на поляризационной кривой должны по ляться две волны, из которых первая обусловлена восстановлением Br(а вторая — разрядом H^+ (рис. 3, кривые *6* и *7* и рис. 4, кривые *3* и

Две волны будут наблюдаться также при условии $[H^+]_0 < 2{,}5\ [BrO$ В этом случае первая волна отвечает восстановлению BrO_3^- в кис: среде, а вторая — восстановлен BrO_3^- в нейтральной или щелоч среде (см. кривые *3 — 5*, рис. 3 кривые *5 — 7*, рис. 6). На рис. изображены также кривые разр H^+-ионов (кривые *2 — 4*) из раст ров, не содержащих BrO_3^-, но с же концентрацией кислоты. Эти д ные иллюстрируют равенство $i_{пр}$ Br в кислой среде при $2{,}5\ [BrO_3^-]_0 > [$I и $i_{пр}\ H^+$ в отсутствие BrO_3^-.

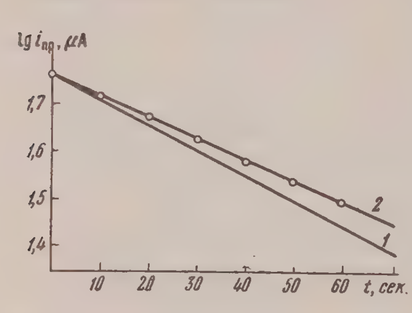


Рис. 5. Микрокулонометрирование BrO_3^- в кислой среде; состав раствора: $10^{-3}M$ $KBrO_3 + 10^{-1}N$ $H_2SO_4 + 1{,}0N$ K_2SO_4 + 0,01% желатины. Сплошные линии — рассчитанные по уравнению Джильберта и Райдила [12]: *1* — $n = 5$; *2* — $n = 6$; кружки — экспериментальные точки

$\varphi_{1/2}$ BrO_3^- в кислой среде зависит рН раствора. Так как при восстановле BrO_3^- ионы H^+ расходуются, то , поддерживания постоянства рН околоэлектродном слое опыты по и чению зависимости $\varphi_{1/2}$ от конце рации H^+-ионов проводились $[H^+]_0 / [BrO_3^-]_0 \geqslant 100$*.

С увеличением концентрации H^+-ионов $\varphi_{1/2}$ BrO_3^- в кислой среде с щается в положительную сторону (рис. 7) по полулогарифмическо закону с угловым коэффициентом a, в некоторой степени зависящим природы кислоты (табл. 2). $\varphi_{1/2}$ BrO_3^- при $2{,}5\ [BrO_3^-]_0 \leqslant [H^+]_0$ не зави от концентрации бромата. Это указывает на первый порядок реак по BrO_3^-.

Таблица 2

Состав раствора	$b = 2{,}3\frac{RT}{\alpha F}$	$a = \frac{d\varphi_{1/2}}{d\lg[H^+]_0}$	$\varkappa_{H^+} = \frac{a}{b}$
$HClO_4 + KClO_4$	0,166	0,17	~1,0
$HCl + KCl$	0,20	0,20	1,0
$H_2SO_4 + K_2SO_4$	0,20	0,21	~1,0

* $\varphi_{1/2}$ зависит от ионной силы раствора; поэтому ионная сила поддерживал приближенно постоянной, равной единице ($\mu = {}^1/_2\,\Sigma Z^2c$).

Изложенные данные заставляют предположить, что в элементарном ...е замедленной стадии разряда BrO_3^- в кислых растворах участвуют ...ы H^+. Кинетическое уравнение реакции должно поэтому содержать ...н, связывающий скорость процесса с концентрацией H^+-ионов. Если ...значить через x_{H^+} число ионов H^+, участвующих в замедленной ста...и процесса, то, предполагая, что анионы BrO_3^- и ионы H^+ образуют ...ую частицу с зарядом $x_{H^+} - 1$, кинетическое уравнение может быть ...ближенно записано в следующем виде:

$$k\,[H^+]_0^{x_{H^+}}[BrO_3^-]_0\left(1 - \frac{\bar{i}}{\bar{i}_{пр}}\right)\exp\left[-\frac{F}{RT}(x_H - 1)\psi_1\right]\exp\left[-\frac{\alpha F}{RT}(\varphi - \psi_1)\right]. \tag{10}$$

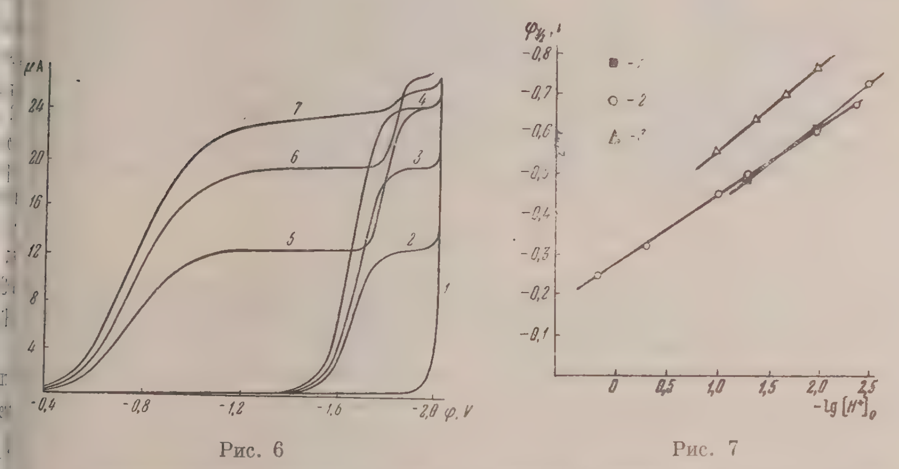


Рис. 6 Рис. 7

...ис. 6. Поляризационные кривые H^+ и BrO_3^- в кислой среде: *1* — 1 *M* KCl (фон); ... — 1 *M* KCl + 1,19·10⁻³*M* HCl; *3* — 1 *M* KCl + 1,8·10⁻³*M* HCl; *4* — 1 *M* KCl + 2,26·...·10⁻³*M* HCl; *5* — 1 *M* KCl + 10⁻³*M* BrO_3^- + 1,19·10⁻³*M* HCl; *6* — 1 *M* KCl + ...·10⁻³ + *M* BrO_3^- + 1,8·10⁻³ *M* HCl; *7* — 1 *M* KCl + 10⁻³*M* BrO_3^- + 2,28·10⁻³ *M* HCl

...ис. 7. Графики $\varphi_{1/2}$, — lg $[H^+]_0$ для различных кислот при $\mu = 1$. *1* — HCl на фоне KCl; *2* — $HClO_4$ на фоне $KClO_4$; *3* — H_2SO_4 на фоне K_2SO_4.

После преобразований уравнение (10) принимает вид:

$$\varphi_{1/2} = k' + \frac{RT}{\alpha F}x_{H^+}\ln[H^+]_0 - \frac{x_{H^+} - 1 - \alpha}{\alpha}\psi_1. \tag{11}$$

Так как ионная сила поддерживалась постоянной, то в не очень широ...ком интервале концентраций ионов H^+ последний член уравнения (11) ...в первом приближении можно считать постоянным. Тогда

$$\varphi_{1/2} = k'' + bx_{H^+}\lg[H^+]_0, \tag{12}$$

...де $b = 2{,}3\ RT/\alpha F$.

Таким образом найденная на опыте полулогарифмическая зависимость $\varphi_{1/2}$ от концентрации H^+-ионов может быть объяснена.

Уравнение (12) позволяет рассчитать x_{H^+}. В последней колонке табл. 2 ...приведены результаты этих вычислений, из которых следует, что в эле...ментарном акте восстановления BrO_3^- участвует один H^+-ион. Кинети...ческие измерения не позволяют однозначно решить вопрос о том, участ...вуют ли ионы H^+ непосредственно в элементарном акте процесса, или же ...последнему, что представляется более вероятным, предшествует стадия ...образования молекул $HBrO_3$.

Механизм разряда бромат-аниона в кислой среде представляется
этому следующим:

$$BrO_3^- + H^+ \rightleftarrows HBrO_3 \text{ быстрая стадия;}$$

$$HBrO_3 + e^- \rightarrow HBrO_3^- \text{ медленная стадия.}$$

Из того факта, что во всех случаях $i_{пр}$ имеет диффузионную прирс
следует, что скорость установления равновесия (13) велика по сравнен
со скоростью электрохимического процесса, так что равновесие не на
шается при прохождении тока.

По мнению Рилиха [1], на электроде разряжаются не молекулы $HBrO_3$,
скольку бромноватая кислота является сильной», а ионные пары, образование кото
облегчает их подход к поверхности электрода из объема раствора. В действительн
образование ионных пар влияет не на движения ионов к поверхности электрода
объема раствора, а на условия адсорбции в пределах двойного слоя, как это б
разобрано в первой части работы. Большое различие между кинетикой восстано
ния BrO_3^- в нейтральных и кислых растворах заставляет думать, что во вто
случае имеет место восстановление недиссоциированных молекул $HBrO_3$.

Орлеман и Кольтгоф [2], исходя из соображений, несколько отличных от нап
также пришли к выводу, что в кислых растворах разряжаются молекулы HB

Выражаем глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за постоянный инт
к работе и ценные советы при обсуждении результатов.

Выводы

1. Исследовано восстановление BrO_3^--аниона на капельном ртутн
электроде при 25° С в нейтральной, щелочной и кислых средах в прис
ствии однозарядных катионов.

2. Изучено влияние природы и концентрации однозарядных катион
на $\varphi_{1/2}$ восстановления BrO_3^-.

3. Показано, что при увеличении концентрации катионов фона
смещается в положительную сторону, причем угол наклона прямой
$\lg [M^+]_0$ зависит от природы катиона.

4. $\varphi_{1/2}$ при одинаковой концентрации индифферентного электроли
зависит от природы катиона и в ряду $Li^+ - Cs^+$ становится более по
жительным.

5. Скорость восстановления BrO_3^- в нейтральных, щелочных и слаб
кислых растворах не зависит от pH.

6. При подкислении раствора, содержащего BrO_3^-, появляется вол
отвечающая иному механизму восстановления BrO_3^-.

7. Прямыми микрокулонометрическими измерениями определено чис
электронов, участвующих в восстановлении BrO_3^-. Показано, что как
нейтральных и щелочных, так и в кислых растворах $n = 6$.

8. Экспериментальные данные соответствуют механизму, соглас
которому в слабокислых, нейтральных и щелочных растворах замедле
ной стадией является разряд анионов, входящих в состав ионных па
В кислых растворах разряжаются недиссоциированные молекулы HBr

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
28.XI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Rylich, Coll. Czech. Chem. Comm., **7**, 228, 1935.
2. E. Orlemann, I. Kolthoff, Journ. Amer. Chem. Soc., **64**, 1044, 1970, 194
3. Т. А. Крюкова, Диссертация, ИФХ АН СССР, 1953; Журн. физ. хими **20**, 1179, 1946.
4. М. Г. Козловский, П. И. Зебрева, З. Б. Рождественска Уч. зап. Каз. гос. ун-та, **14**, 94, 1952.
5. В. И Зыков, Е. В. Макарова, Зав. лаб., **24**, 220, 1958.

С. И. Жданов, В. И. Зыков. Труды ин-та физич. химии. Изд. АН СССР. М., вып. 6, 1957, стр. 29.
A. N. Froumkine, Aktualités scientifiques et industr., № 373, Paris, 1937; М. А. Ворсина, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 17, 295, 1943.
А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
D. Grahame, Journ. Amer. Chem. Soc., 98, 343, 1951;
А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, ДАН, 115, 751, 1957.
А. Н. Фрумкин, Усп. химии, 24, 939, 1955.
J. Heyrovsky, Arch. Hewiju, 8, 11, 1934; L. Holleck, Zs. phys. Chem., 194, 140, 1944.
G. Gilbert, E. K. Rideal, Trans. Farad. Soc., 47, 396, 1951.

THE REDUCTION OF THE BrO_3^- ANION ON THE DROPPING MERCURY ELECTRODE

THE POLAROGRAPHY OF BrO_3^- IN THE PRESENCE OF UNIVALENT CATIONS AT VARIOUS pH VALUES

***V. I. Zykov* and *S.I. Zhdanov* (Moscow)**

Summary

The effect of the concentration and of the nature of a single univalent supporting electrolyte, and of the pH on the polarographic reduction of BrO_3^- has been investigated. The experimental data are in accord with a mechanism according to which at pH >4 the rate determining step is the discharge of the anionic constituents of the ionic pairs. At pH <4 the process of discharge of undissociated $HBrO_3$ molecules developes.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА. I

А. Я. Зворыкин, Ф. М. Перельман и С. К. Шахова

Многие редкие элементы обладают переменной валентностью; дру образуют более или менее стабильные комплексные соединения; тре дают ярко-окрашенные соли. Все эти признаки характерны для бо шинства металлов, соединения которых применяются в качестве ката заторов в различных химических реакциях. Однако каталитические св ства большинства солей редких элементов, как правило, мало изучен

В реакции каталитического разложения перекиси водорода изучались лишь дельные редкие элементы главным образом соединения молибдена как в отдельнос так и в сочетании с солями других металлов [1, 3]. Среди них наиболее активные ставы были получены при сочетании молибдата натри хлорной медью [4]. Выяснено влияние pH среды в дан реакции и выделены некоторые весьма активные промежут ные продукты [5].

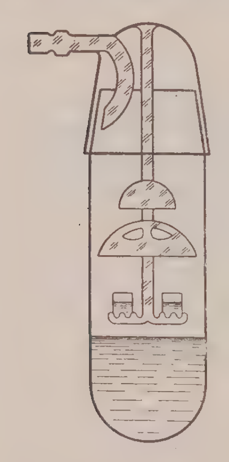


Рис. 1. Сосуд для определения распада перекиси водорода в гомогенной среде, в присутствии смешанного двухкомпонентного катализатора

В проведенной работе каталитическая активность со редких элементов изучалась как свойство, зависящее только от температуры реакции и pH среды, но прежде го от соотношения компонентов катализаторов [6, 7]. I этом почти во всех случаях удалось получить вес активные катализаторы при добавлении к солям ред элементов солей меди, кобальта или марганца.

Нами изучался гомогенный катализ, когда реак начинается после смещения исходных растворов и соп вождается образованием каталитически активного п межуточного продукта перекисного типа. Ввиду этого д правильного, неискаженного хода процесса необходи было обеспечить одновременное соединение всех вещес участвующих в реакции.

После испытания ряда небольших сосудов мы оста вились на форме сосуда, изображенного на рис. 1, котор позволила подавать одновременно два катализатора удобный для начала реакции момент.

Сосуд представляет собой колбу с пришлифован крышкой. К крышке колбы прикреплен стеклянный ст жень, с лапкой, удерживающий два небольших стака чика, которые свободно падают в колбу при встряхиван сосуда, закрепленного в механической качалке.

Опыты проводились следующим образом: в колбу на вались 5 *мл* 30%-ной перекиси водорода и 20 *мл* буферно раствора; затем в стаканчики вливался раствор катализа ра, суммарный объем которых составлял 1 *мл*. Реакци ный сосуд помещался в термостат на 15—20 мин. до начала реакции для выравни ния температуры.

При встряхивании стаканчики выпадают из гнездышек, и катализатор смешивает с перекисью водорода. Таким образом было достигнуто одновременное соедине двух катализаторов и одновременное их действие на перекись водорода.

Опыты проводились в сосудах из стекла пирекс. Было установлено, что влияни стенок колбы на скорость реакции можно пренебречь, так как результаты опыт в парафинированном и непарафинированном сосуде практически не отличались

Катализаторы употреблялись в большинстве опытов в 0,1 *M* концентрации. Ме кобальт и железо применялись в виде хлоридов, марганец — в виде перманганата лия*. О приготовлении растворов редких элементов будет сказано ниже. Вода для вс растворов была дважды перегнана в кварцевой аппаратуре на спаях.

---

* Известно, что перманганат реагирует с перекисью водорода, причем в нейтра ной и щелочной среде образуется MnO_2, который и являлся катализатором в принят нами условиях.

Реакция проводилась при pH = 8,0; буферный раствор был приготовлен на ос... лимоной кислоты и динатрийфосфата трижды перекристаллизованных. Опыты ...водились при температуре 25° С ± 0,1°, при скорости встряхивания 300 кач./мин. ...центрация исходной перекиси систематически проверялась. Скорость реакции ...делялась по выделявшемуся кислороду, который собирался в газовой бюретке ... водой. Полученные объемы затем приводились к нормальным условиям. Отклоне... от определяемого объема кислорода составляли в повторных опытах в среднем не ...ее 3%.

Активность катализаторов оценивалась по константе скорости распада перекиси ...рода за 30 мин. до начала опыта; константа вычислялась по формуле для реакции ...вого порядка. При этом в ряде случаев константа не сохраняла постоянного зна...ия и постепенно уменьшалась. Но это падение значения величины константы почти ...гда можно было объяснить дезактивацией катализатора в ходе процесса. По...му нам представлялось более правильным в качестве меры каталитической актив...ти принимать константу скорости реакции, а не какую-либо другую эмпирическую ...ичину, например объем кислорода, выделившийся за данный промежуток вре...ни или время полураспада.

Полученные результаты приведены ниже.

Оксалат ниобия. Полученный из металлического ниобия Nb_2O_5 раство...лся в избытке щавелевой кислоты для образования комплекса, который обозначим ...марной формулой $Nb(HC_2O_4)_5$. Ниобий был предварительно очищен от железа ...кремния. Содержание тантала в нем было незначительно и количественно не опре...лялось.

Концентрация ниобия в растворе определялась объемным методом [8] путем вос...новления в редукторе Джонса с последующим титрованием $KMnO_4$; она равнялась ...047 *M*.

Замечена способность ниобия понижать скорость разложения перекиси ...дорода, вызываемого другими катализаторами, такими, как хлористая ...едь, хлористый кобальт и перекись марганца.

Наиболее ярко действие ниобия как отрицательного катализатора ...роявляется в его сочетании с кобальтом.

Опытным путем было найдено, что щавелевая кислота в данном ко...личестве, взятая в отдельности, не влияет на разложение перекиси водо...рода. Тем не менее, при определении каталитической активности хлори...стого кобальта в реакционный сосуд добавлялась щавелевая кислота в ...оответствующих количествах.

При всех соотношениях ниобия и кобальта раствор во время реакции ...риобретал отчетливую зеленую окраску, более или менее интенсивную. ...осле реакции окраска исчезала и оставался небольшой белый осадок.

Результаты опытов представлены на рис. 2.

Из рис. 2 следует, что щавелевокислый ниобий резко понижает ка...талитическую активность хлористого кобальта, особенно при соотношении ...олей, равном 30 : 70; константа скорости распада перекиси водорода при ...анном соотношении компонентов катализатора в 9 раз меньше против ...ддитивного значения.

Молибдат натрия. Молибдат натрия был очищен трехкратной пере...ристаллизацией и приготовлен в виде водного раствора децимолярной концентрации. ...аиболее активные составы получены в системе из молибдата натрия и хлорной ...еди.

Цвет раствора в ходе реакции менялся от оранжевого в начале до бу...ого в конце реакции с образованием темно-коричневого осадка. Рас...вор после реакции был бесцветен.

Результаты опытов приведены на рис. 3.

Сочетания молибдата натрия с солями кобальта, марганца и железа ...е дали заметного ускорения реакции по сравнению с аддитивными зна...ениями.

Из рис. 3 следует, что в системе $Na_2MoO_4—CuCl_2$ образуются смешан...ые катализаторы, активность которых во много раз превышает актив...ость индивидуальных компонентов. Максимум каталитической активнос...и отвечает составам с соотношением солей, равным 70 : 30; они повы-

шают константу скорости распада перекиси водорода в 12,5 раза про[…] аддитивного значения.

Молибдат натрия, который сам по себе в отличие от хлорной м[…] не дезактивируется в ходе реакции, сообщает смешанным катализато[…] на основе солей обоих металлов относительно большую устойчивость[…] частности, максимально активные составы данной системы, в котор[…] преобладает молибдат натрия, стабильны и сохраняют постоянную ка[…]литическую акивность, без тенденции к ее снижению.

С у л ь ф а т ц и р к о н и я. Цирконий готовился растворением химически […]стой соли $Zr(SO_4)_5$ в серной кислоте, так как в воде эта соль постепенно подвергае[…] гидролизу. Концентрация $Zr(SO_4)_2$ в растворе была децимолярной. В каждом опыте к катализатору предварительно непосредственно перед опытом добавлялось количество щелочи, необходимое для нейтрализации кислоты в растворе сернокислого циркония.

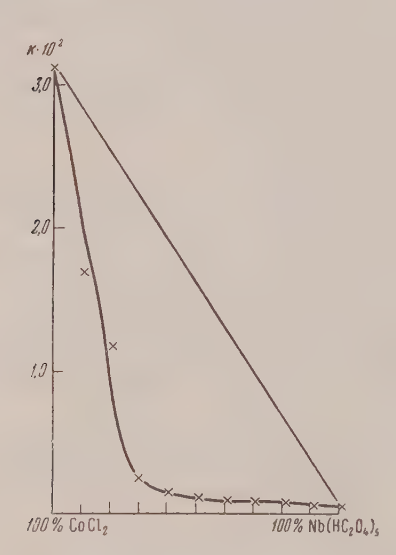


Рис. 2. Зависимость константы скорости разложения перекиси водорода от состава катализаторов в системе Nb (HC_2O_4) — $CoCl_2$

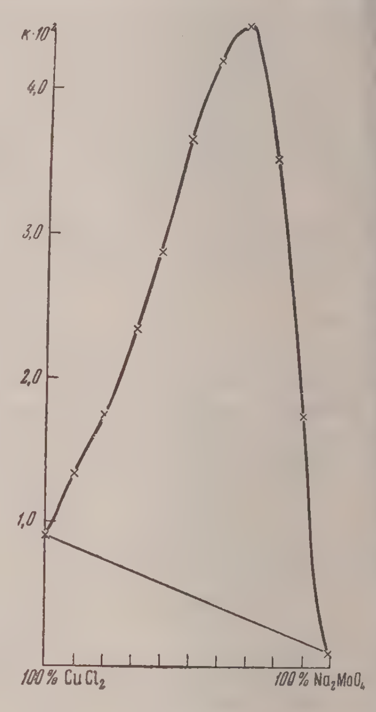


Рис. 3. Зависимость константы скорости разложения перекиси водорода от состава катализаторов в системе Na_2MoO_4 — $CuCl_2$

В системе из сернокислого циркония и перекиси марганца кривая к[…]талитической активности обладает максимумом.

Опытные данные сведены и изображены на рис. 4.

Реакция сопровождается образованием белого сосадка, который роз[…]веет; после реакции остается темно-розовый осадок.

В сочетании с хлоридами железа, меди и кобальта сернокислый ци[…]коний не образует каких-либо составов с повышенной или пониженн[…] каталитической активностью, выходящей за пределы аддитивных знач[…]ний.

Из рис. 4 следует, что изменение каталитической активности с сост[…]вом в системе $Zr(SO_4)_2$—MnO_2 протекает более сложно.

Характерное повышение активности в результате взаимной актив[…]ции компонентов наблюдается для составов с соотношением солей, ра[…]ным 50 : 50, для которых константа скорости повышается против адд[…]тивных значений в 2,2 раза.

...нение константы скорости реакции с составом катализатора в системе $Zr(SO_4)_2$—MnO_2 при 25° С и pH=8,0

...мя от ...а опыта, ...ин.	Соотношение $MnO_2 : Zr(SO_4)_2$										
	1,0 : 0	0,9 : 0,1	0,8 : 0,2	0,7 : 0,3	0,6 : 0,4	0,5 : 0,5	0,4 : 0,6	0,3 : 0,7	0,2 : 0,8	0,1 : 0,9	0 : 1,0
6	2,09	1,59	1,94	1,66	2,1	2,59	1,91	1,77	1,04	0,81	0,38
9	1,33	1,2	1,44	1,29	1,88	1,95	1,79	1,18	0,88	0,61	—
12	1,35	1,01	1,17	1,1	1,58	1,68	1,4	1,06	0,8	0,52	—
15	1,2	0,89	1,02	0,99	1,40	1,51	1,28	0,98	0,72	0,47	0,16
18	1,08	0,82	0,91	0,92	1,28	1,4	1,21	0,93	0,68	0,43	—
21	1,0	0,75	0,84	0,85	1,18	1,32	1,13	0,89	0,66	0,41	—
24	0,93	0,72	0,78	0,81	1,12	1,28	1,11	0,87	0,63	0,38	—
27	0,89	0,68	0,74	0,78	1,07	1,22	1,08	0,84	0,62	0,37	—
30	0,85	0,64	0,69	0,76	1,01	1,18	1,06	0,82	0,61	0,35	0,09

Габлица указывает, что активность сульфата циркония, более зна...тельная в начале опыта, по истечении 5—10 мин. падает до малой ве...ины, которая, однако, в дальнейшем ...раняется постоянной. Активность пе...иси марганца, как и следовало ожи...ь, падает с течением времени бо... резко. Смешанные циркониево-марган...ые катализаторы также неустойчивы, ...торяя в этом отношении свойства ...понентов, входящих в их состав.

В целом, проведенная работа показы...т, что соли ниобия, молибдена и цир...ния в определенных условиях обнару...вают активирующее или дезактивирую...е действие в смешанных катализато...х. В то же время, на основе литератур...х данных [9], известно, что цирконий, ...пример, взятый в отдельности, не является ...тализатором в реакции разложения пере...си водорода. Таким образом, при постоян...ве прочих факторов температуры, кислот...сти среды и типа соединений решаю...е значение для проявления присущих этим элементам каталитических ...ойств приобретает состав катализатора, т. е. природа и соотношение ...ех составляющих компонентов.

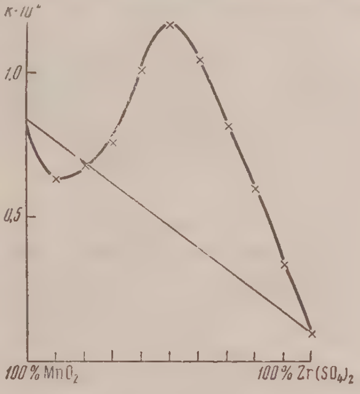


Рис. 4. Зависимость константы скорости разложения перекиси водорода от состава катализаторов в системе $Zr(SO_4)_2$—MnO_2

Выводы

1. Разработана методика определения активности смешанных катали...аторов в реакции разложения перекиси водорода в гомогенной среде.

2. Изучено изменение скорости разложения перекиси водорода при ...5° С и при pH = 8,0, в зависимости от состава смешанных катализаторов, ...бразованных щавелевокислым ниобием, молибдатом натрия и сернокис...ым цирконием с хлоридами кобальта, меди, железа и двуокисью мар...анца.

3. Найдено, что в системе $Nb(HC_2O_4)_5$—$CoCl_2$ образуются составы с ...ониженной каталитической активностью, а в системах Na_2MoO_4—$CuCl_2$ ... $Zr(SO_4)_2$—MnO_2 с повышенной каталитической активностью, против ...ддитивных значений.

Минимальной активностью в первой системе обладают составы соотношении солей, равном 30 : 70; максимальной активностью во рой системе — составы с соотношением солей, равным 70 : 30, в третье при соотношении солей, равном 50 : 50.

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической
химии им. Н. С. Курнакова

Поступила
30.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Шпитальский, А. Функ, Ж. Р. Х. О., **60**, 47, 1928.
2. Г. А. Богданов, Н. Н. Петин, Журн. общ. химии, **12**, 369, 381, 1942.
3. J. M. Kolthoff, E. P. Parry, Journ. Amer. Chem. Soc., **73**, 5315, 1951
4. N. Uri, Journ. Phys. a. Colloid Chem., **52**, 1070, 1949.
5. Г. А. Богданов, Журн. физ. химии, **25**, 332, 1951.
6. Ф. М. Перельман, Сб. «Проблемы кинетики и катализа», № 5, 1948.
7. А. Я. Зворыкин, Ф. М. Перельман, Журн. физ. химии, **20**, 1095, 1
8. В. Ф. Гиллебранд и Г. Э. Лендель, Практическое руководство по органическому анализу, 2-е изд., М., 1937, стр. 524.
9. W. Schumb, C. Satterfield, R. Wentworth, Hydrogen Perox N. Y, 1955.

THE CATALYTIC ACTIVITY OF RARE ELEMENTS IN THE DECOMPOSITIO OF HYDROGEN PEROXIDE. I

A. Ya. Zvorykin, F. N. Perel'man* and *S. K. Shakhova (Moscow)

Summary

The rate of decomposition of dilute hydrogen peroxide on mixed catalysts prep from niobium, molybdenum or zirconium compounds in conjunction with the salts o balt, copper, iron or manganese has been studied at 25°C and pH 8.0. It was foun the binary systems of the above substances that in a number of cases mutual activa and in others mutual deactivation of the constituents takes place.

On the basis of the experiments made the rate constants of the reaction were calc ted, their values changing, depending upon the catalyst composition, along curves a maximum (for systems containing molybdenum or zirconium compounds) or a minin (for those with compounds of niobium).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ МЕТАНА

II. ФОРМУЛЫ ДЛЯ ПРИБЛИЖЕННОГО ВЫЧИСЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЛИЯНИЯ МОЛЕКУЛ ВИДА XY_4 И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ CJ_4 И CHJ_3

А. С. Свердлин

В одной из предыдущих работ [1] нами было проведено изучение раз-ых форм парциальных частот и диагональных нулевых приближений дачи о колебаниях в молекуле. В связи с этой работой оказывается воз-ожным произвести более точное определение коэффициентов влияния J_4 и частот CHJ_3 и уточнить наши вычисления [2] термодинамических ункций этих соединений, о чем и сообщается ниже.

Решение векового уравнения тетраэдрической молекулы XY_4 может ыть сведено к решению одного уравнения второй степени и двух первой тепени (см. [3]). Вид этих уравнений приведен в ряде работ [3—5].

В дальнейшем мы будем придерживаться обозначений [3], причем риведенные динамические коэффициенты, входящие в двумерный блок, ы обозначим через k_{11}, k_{12}, k_{22}, т. е.

$$k_{11} = k_x - h_\mu, \ k_{12} = \sqrt{2}a_\mu, \ k_{22} = k_\mu.$$

налогичные обозначения применены нами также для коэффициентов лияния и кинематических коэффициентов, например,

$$k_{11}^* = k_x^* - h_\mu^*, \ A_{11} = \varepsilon_y + \frac{4}{3}\varepsilon_x \text{ и т. д.}$$

Как показано [1,6], в случае двумерного блока нулевое приближение И. А. Ельяшевича и Б. И. Степанова при соблюдении условия $D_{12} \approx 0$* ожно представить в виде комбинации парциальных частот, т. е.

$$\nu_3^2 \approx M_1 = \frac{A_{11}}{k_{11}^*}, \qquad \nu_4^2 \approx B_2 = \frac{k_{22}\,|A|}{A_{11}}, \tag{1}$$

которая оказывается полезной при решении ряда задач теории колебаний молекул [6]. Такая комбинация хорошо передает опытные значения частот двумерного блока. На основании (1) можно получить простые уравнения для приближенного вычисления коэффициентов влияния молекул вида XY_4 без знания спектров изотопических модификаций**.

Действительно, из (1) следует

$$k_{11}^* \approx \frac{A_{11}}{\nu_3^2} \tag{2}$$

* Условие $D_{12} \approx 0$, как показало наше изучение ряда тетраэдрических молекул, хорошо оправдывается [6].

** Аналогичные уравнения можно также получить и для динамических постоянных.

и

$$k_{22} \approx \frac{A_{11}}{|A|} \nu_4^2. \qquad (3$$

С другой стороны, динамический коэффициент k_{22} и условие $D_{12} \approx$ можно записать в виде

$$k_{22} = \frac{k_{11}^*}{|k_{ij}^*|}, \qquad (4$$

$$k_{12}^* \approx \frac{A_{12} k_{11}^*}{A_{11}}. \qquad (5$$

Принимая во внимание (4), (5), а также учитывая (2), уравнение (3 можно представить следующим образом

$$k_{22}^* \approx \frac{1}{A_{11}} \left[\frac{|A|}{\nu_4^2} + \frac{A_{12}^2}{\nu_3^2} \right]. \qquad (6$$

Формулы (2), (5), (6) вместе с уравнениями первой степени для колебаний симметрии A и E*

$$k_x^* + 3h_\mu^* = \frac{\varepsilon_y}{\nu_1^2} \qquad (7$$

и

$$k_\mu^* - 2l_\mu^* = \frac{3\varepsilon_y \sigma^2}{\nu_2^2} \qquad (8$$

позволяют без предварительного составления вековых уравнений очен легко найти пять коэффициентов влияния (k_x^*, k_μ^*, h_μ^*, a_μ^*, l_μ^*) рассматриваемого типа молекул по четырем экспериментальным частотам.

Таблица 1

Коэффициенты влияния CF_4, CCl_4, CBr_4 (в 10^{-6} *см*²)

Коэффициенты влияния	CF_4			CCl_4			CBr_4		
	Вычислено П. Г. Масловым [8]	Вычислено нами по динамическим постоянным В. И. Степанова	Вычислено по формулам (2), (5)—(8)	Вычислено П. Г. Масловым [8]	Вычислено нами по динамическим постоянным Б. И. Степанова	Вычислено по формулам (2), (5)—(8)	Вычислено П. Г. Масловым [8]	Вычислено нами по динамическим постоянным Б. И. Степанова	Вычислено по формулам (2), (5)—(8)
k_x^*	0,11	0,10	0,10	0,22	0,22	0,22	0,27	0,27	0,27
h_μ^*	—0,010	—0,010	—0,010	—0,024	—0,027	—0,028	—0,030	—0,032	—0,03
a_μ^*	—0,080	—0,081	—0,081	—0,17	—0,17	—0,17	—0,22	—0,22	—0,22
k_μ^*	0,52	0,52	0,53	0,85	0,85	0,85	—	—1,06	1,07
l_μ^*	—	—0,003	—0,003	0,07	0,06	0,06	0,10	0,10	0,1

Применимость этих формул мы проверили на ряде соединени В табл. 1 приведены наши вычисления для CF_4, CCl_4 и CBr_4, где он сравниваются с более точными данными [7]**. Совпадение оказываетс весьма хорошим.

* См. П. Г. Маслов [4].

** Коэффициенты влияния, указанные в третьем, шестом и девятом столбцах табл. найдены методом определителей по динамическим постоянным Б. И. Степанова [7 при вычислениях по формулам (2), (5—8) нами использованы значения частот, при водимые Б. И. Степановым [7].

Результаты, полученные выше, оказались полезными для уточнения ıших вычислений термодинамических функций CJ_4. Действительно, в ıшей работе [2] были использованы значения частот нормальных коле-(ıний CJ_4, вычисленные П. Г. Масловым [8]. Однако выполненная нами роверка путем непосредственного решения соответствующего векового равнения:

$$| k^*_{ij}\lambda - A_{ij} | = 0 \tag{9}$$

оказала, что эти частоты, к сожалению, не соответствуют полностью эффициентам влияния, приведенным в табл. 1 и 5, указанной выше раты [8]. Поэтому нами были вычислены вновь коэффициенты влияния частоты колебаний CJ_4.

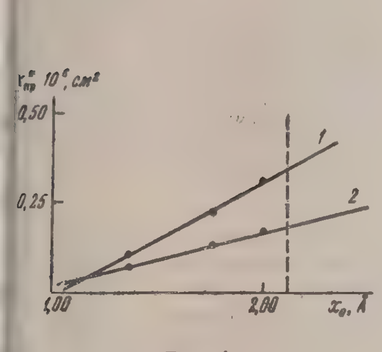


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость приведенных коэффициентов влияния от равновесных длин связей: *1* — $k^*_x - h^*_\mu$; *2* — $k^*_x + 3h^*_\mu$

Рис. 2. То же: *1* — k^*_μ; *2* — $k^*_\mu - 2l^*_\mu$

Как показал впервые П. Г. Маслов [9] на примерах галоидометанов и других соединениях, между коэффициентами влияния k^*_x и равновесной длиной связи существует линейная зависимость. Позднее В. П. Морозов [10] нашел такую же связь для трехатомных молекул.

Нами была исследована зависимость приведенных коэффициентов влияния от равновесных длин связей при переходе

$$CF_4 \rightarrow CCl_4 \rightarrow CBr_4.$$

Для этой цели нами были построены графики (рис. 1, 2), где для молекул CX_4 (X = F, Cl, Br) графически представлена зависимость $k^*_x + 3h^*_\mu = f(x_0)$, $k^*_x - h^*_\mu = f(x_0)$, $k^*_\mu - 2l^*_\mu = f(x_0)$ и $k^*_\mu = f(x_0)$ от длины связи x_0*. Эта зависимость оказалась подчиняющейся вполне удовлетворительно линейному закону. Последнее обстоятельство мы использовали для определения тех же приведенных коэффициентов влияния молекулы CJ_4 (1,2).

Расстояние C — J принято 2,12 Å [13]. Мы получили (в 10^{-6} $см^2$):

$$\begin{aligned} k^*_x + 3h^*_\mu &= 0{,}20; \\ k^*_x - h^*_\mu &= 0{,}36; \\ k^*_\mu - 2l^*_\mu &= 0{,}93; \\ k^*_\mu &= 1{,}22. \end{aligned} \tag{10}$$

* Расстояния C — X (X = F, Cl, Br) взяты по [11, 12].

Коэффициент влияния a^*_μ, характеризующий влияние связи на уго не подчиняется линейной зависимости от длины связи. Однако эт коэффициент возможно определить из формулы (5), так как A_{11}, A_{12} k^*_{11} известны, а k^*_{12} связан с a^*_μ соотношением

$$k^*_{12} = \sqrt{2} a^*_\mu .$$

Нами найдено (в 10^{-6} *см*^{2})

$$a^*_\mu = -0{,}245. \qquad (1$$

На основании данных (10) и формул (2), (6)—(8), мы вычислили ча тоты CJ_4 (см. табл. 2).

В табл. 2 (см. третий столбец) мы приводим для сравнения часто колебания CJ_4, вычисленные П. Г. Масловым [8] и использованные нашей работе [2]. В четвертом столб той же таблицы даны исправленн значения частот П. Г. Маслова, на денные нами по формуле (9) на осн вании коэффициентов влияния, ук занных в табл. 1 работы [8]*.

Таблица 2

Частоты четырехйодистого углерода

Обозначения частоты по [14]	Вычислено по формулам (2), (6)—(8), *см*$^{-1}$	Данные по [8], *см*$^{-1}$	Исправленные значения частот [8], *см*$^{-1}$
ν_1	207	200	206
ν_2	86	70	88
ν_3	598	470	575
ν_4	118	100	114

Последние, как это видно из таб 2, очень близки к значениям часто полученным нами при применени метода комбинированных парциал ных частот.

Для проверки примененного м тода нами были рассчитаны частот колебаний $SiBr_4$ по частотам колебаний SiF_4 и $SiCl_4$ [14] (см. также [15] Для этой цели мы вычислили по формулам (2), (6)—(8) приведенные коэ фициенты двух последних молекул и путем экстраполяции ** опред лили те же коэффициенты для $SiBr_4$, которые использовали для опред ления частот этой молекулы. Результаты вычислений приведены в табл. Сравнение вычисленных и опытных частот (табл. 3) показывает, ч даже при условии экстраполяции только по двум точкам этот метод да достаточно удовлетворительный результат.

Таблица 3

Вычисленные и опытные частоты $SiBr_4$

	Приведенные коэффициенты влияния (10^{-6} *см*^{2})					Обозначение частоты по [14]	Вычислено нами по формулам (2), (6)—(8), *см*$^{-1}$	Опытные данные [14], *см*$^{-1}$
	$k^*_x + 3h^*_\mu$	$k^*_\mu - 2l^*_\mu$	k^*_{11}	k^*_{12}	k^*_{22}			
Найдено из графиков экстраполяцией	0,20	1,18	0,26	—0,18	1,03	ν_1	264	249
						ν_2	95	90
Вычислено по формулам (2), (5)—(8) по экспериментальным частотам	0,22	1,31	0,28	—0,22	1,14	ν_3	501	487
						ν_4	146	137

Найденные нами значения частот CJ_4 были использованы для испра ления данных по термодинамическим функциям, полученных ранее [2

* Данные табл. 5 той же работы П. Г. Маслова [8], являющиеся вторичными его вычислениях, приводят к весьма неправдоподобным значениям частот, вследстви чего последние не указаны в табл. 2

** Расстояния Si — X(X = F, Cl, Br) взяты из работ [15, 16].

…льные параметры приняты такими же, как в предыдущей работе [2], …сления выполнены по известным формулам [17].

…начения термодинамических функций CJ_4 даны в табл. 4*.

Таблица 4

…одинамические функции четырехйодистого углерода для идеального газового состояния при $P = 1$ *атм*

…, K	$-\frac{\Phi^0 - H_0^0}{T}$		$\frac{H^0 - H_0^0}{T}$		S^0	c_p^0	
	Колеб.	Полная	Колеб.	Полная		Колеб.	Полная
298,2	10,47	75,63	9,80	17,75	93,38	14,67	22,62
400	13,44	80,93	11,16	19,11	100,04	15,81	23,76
500	16,25	85,52	12,18	20,13	105,65	16,46	24,41
600	18,48	89,20	12,93	20,88	110,08	16,86	24,81
700	20,55	92,49	13,51	21,46	113,95	17,11	25,06
800	22,20	95,20	13,96	21,91	117,11	17,28	25,23
900	23,91	97,85	14,33	22,28	120,13	17,40	25,35
…000	25,26	100,03	14,64	22,59	122,62	17,49	25,44

Метод комбинированных парциальных частот оказывается полезным …кже и для исправления наших данных [2] по термодинамическим функ…ям CHJ_3.

Вычисляя по этому методу парциальные частоты вида B_i и M_i для CHJ_3**, … получили результаты, близкие к данным П. Г. Маслова [8], за …ключением частот $\nu_3(A_1)$ и $\nu_6(E)$ (табл. 5).

Найденные нами значения $\nu_3(A_1) = 178$ и $\nu_6(E) = 92$ *см*$^{-1}$ соответ…вуют естественному порядку убывания $\nu_3(A_1)$ и $\nu_6(E)$ в ряду $CHF_3 \rightarrow CHCl_3 \rightarrow CHBr_3 \rightarrow CHJ_3$.

С другой стороны, они близки к ориентировочным значениям $\nu_3(A_1)$ … $\nu_6(E)$, приведенным в работе Плайлера и Бенедикта [18] (см. табл. 5).

Таблица 5

Вычисленные и опытные частоты йодоформа

Обозначение частот по [14]	Вычислено по [8], *см*$^{-1}$	Парциальная частота B_i, формула (43) [1]	Парциальная частота M_i, формула (46) [1]	Опытные данные [18]	Исправл. значения частот по [8]
$\nu_1(A_1)$	3029	—	2967	3040	3029
$\nu_2(A_1)$	400	—	407	385	400
$\nu_3(A_1)$	350	178	—	(145)? R	178
$\nu_4(E)$	1055	1044	—	1064	1055
$\nu_5(E)$	587	—	567	581	587
$\nu_6(E)$	131	92	—	(92)?R	92

Исправленные значения частот, которые мы использовали для вы…исления термодинамических функций CHJ_3, даны в последнем столбце …абл. 5. Моменты инерции и другие параметры взяты из нашей работы [2].

* Энтропия CJ_4 и ряд других молекул вычислялась также Теком [19]. К сожале…нию, мы не могли достать этой работы, но судя по данным реферата, при 298,2° K, Тек …дает заниженные результаты. Например, для CBr_4 он получил $S_{298} = 83{,}34$ *кал/град …моль*, проверочные вычисления дают 85,51 *кал/град моль* (см. также [20]). Анало…гично обстоит дело и с некоторыми другими молекулами. Для $S_{298}CJ_4$ Тек дает …0,40 *кал/град моль*.

** В наших расчетах были использованы коэффициенты влияния, найденные …П. Г. Масловым [8]; динамические постоянные нами определены по тем же данным.

В табл. 6. приведены результаты наших вычислений термодинамичес функций CHJ_3.

Таблица

Термодинамические функции йодоформа для идеального газового состояния при $P = 1$ *атм*

T°, K	$-\frac{\Phi^\circ - H_0^0}{T}$		$\frac{H^\circ - H_0^0}{T}$		S°	c_p^0	
	Колеб.	Полная	Колеб.	Полная		Колеб.	Полна
298,2	5,73	71,58	5,88	13,83	85,41	10,01	17,96
400	7,64	75,82	7,16	15,11	90,93	11,66	19,61
500	9,44	79,40	8,20	16,15	95,55	12,80	20,75
600	11,00	82,41	9,02	16,97	99,38	13,60	21,55
700	12,39	85,02	9,71	17,66	102,68	14,21	22,16
800	13,60	87,29	10,30	18,25	105,54	14,68	22,63
900	15,05	89,68	10,83	18,78	108,46	15,08	23,03
1000	15,78	91,25	11,23	19,18	110,43	15,40	23,35

Выражаю благодарность проф. И. Н. Годневу за ценные советы выполнении настоящей работы.

Выводы

1. При помощи метода комбинированных парциальных частот по чены простые формулы для вычисления пяти коэффициентов влия тетраэдрических молекул вида XY_4 по четырем экспериментальным з чениям частот. Применимость этих формул иллюстрируется на ряде единений.

2. На основании полученных уравнений и линейной зависимо коэффициентов влияния k^*_{11}, $k_2{}^*{}_2$, $k^*_x + 3h^*_\mu$, $k^*_\mu - 2l^*_\mu$ от равновес длины связи, найденной для ряда $CF_4 \to CCl_4 \to CBr_4$ и экстраполиров ной для CJ_4, вычислены частоты CJ_4.

3. Рассчитаны частоты нормальных колебаний CHJ_3 при помощи тода комбинированных парциальных частот, что позволило уточн данные П. Г. Маслова, вычислившего эти частоты ранее другим путем

4. Составлены таблицы термодинамических функций CJ_4 и CHJ интервале температур 298,2—1000°K.

Ивановский химико-технологический институт

Поступила 9.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Свердлин и И. Н. Годнев, Журн. физ. химии, **29**, 1807, 1955.
2. А. С. Свердлин, Журн. физ. химии, **28**, 780, 1954.
3. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. И. Степан Колебания молекул, т. I, Гостехтеоретиздат, 1949.
4. П. Г. Маслов, Колебания молекул и термодинамические свойства паров ганических соединений, Диссертация, Л., 1953.
5. П. Г. Маслов, Журн. физ. химии, **25**, 594, 1951.
6. А. С. Свердлин, Нулевые приближения и парциальные частоты задачи о лебаниях в молекуле и их применение к вычислению термодинамических фу ций галоидопроизводных метана, Диссертация, Ивановский химико-техноло ческий институт, 1956.
7. Б. И. Степанов, ЖЭТФ, **15**, 43, 1945.
8. П. Г. Маслов, Журн. физ. химии, **25**, 803, 1951.
9. П. Г. Маслов, Журн. физ. химии, **25**, 814, 1951.
10. В. П. Морозов, Применение метода парциальных частот к вычислению ловых постоянных и термодинамических свойств трехатомных нелинейных лекул, Диссертация, Ивановский химико-технологический институт, 1953.
11. L. O. Brackway, J. Phys. Chem., **41**, 747, 1937.

Chr. Finbak, O. Hassel a. O. J. Olausen, Tids. kjemi Bergvesen, **3**, 13. 1943; Chem. Abstrs., **38**, 3194, 1944.
Chr. Finbak u. O. Hassel, Zs. phys. Chem., **B36**, 301, 1937.
Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИИЛ, Москва, 1949.
D. F. Heath a. J. W. Linnett, Trans. Farad. Soc., **44**, 561, 1948.
L. O. Brockway, Rev. Mod. Phys., 8, 231, 1936.
И. Н. Годнев, Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным, Гостехиздат, 1956.
E. K. Plyler a. W. S. Benedict, Journ. Res. Nat. Bur. Stand., **47**, 202, 1951.
P. Teck, Chem. Abstrs., **44**, 7136d, 1950.
D. P. Stevenson a. J. Y. Beach, Journ. Chem. Phys., 6, 25, 1938.

HE THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF HALOGEN DERIVATIVES OF METHANE

III. FORMULAS FOR THE APPROXIMATE CALCULATION OF THE INTERACTION COEFFICIENTS OF THE XY_4 TYPE OF MOLECULE AND THE THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF CJ_4 AND CHJ_3

A. S. Sverdlin (Ivanovo)

Summary

With the aid of the combined partial frequencies method simple formulas have been btained for calculating five interaction constants of tetrahedral molecules of the type Y_4 from four experimental values of the frequencies. The validity of these formulas is emonstrated on a number of compounds. Based on these equations and on the linear ependence of the interaction coefficients k^*_{11}, k^*_{22}, $k^* + 3h^*_{\mu}$, $k^*_{\mu} - 2l_{\mu}$ on the equilibum bond lengths found for the series $CF_4 \rightarrow CCl_4 \rightarrow CBr_4$ and extrapolated for CJ_4 the equencies have been calculated of CJ_4.

The normal vibrating coefficients have been calculated for CHJ_3 with the aid of the ombined partial frequencies method, which made it possible to check the data of P. G. laslov, who calculated them by a different procedure. The thermodynamic functions of J_4 and CHJ_3 have been tabulated for the temperature range 298.2—1000°K.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕКСТУРЫ МЕДИ ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ $CuAl_2$ МЕТОДОМ ПОЛЮСНЫХ ФИГУР

Г. С. Жданов и Л. М. Кефели

Рентгеноструктурное исследование выщелоченных монокристалл $CuAl_2$ показало [1], что при удалении алюминия из сплава образуе поликристаллическая медь в дисперсном состоянии. На дебаевских ко цах меди наблюдаются места сгущения, что указывает на определенн ориентацию кристаллов меди.

Для исследования текстуры меди при выщелачивании $CuAl_2$ б применен метод полюсных фигур, являющийся одним из наиболее уд ных и объективных методов исследования ориентировок кристалл [2—6].

Полюсные фигуры представляют стереографические проекции обратных векто кристаллов, образующих данный поликристалл. Способ получения полюсных фи по данным рентгеноструктурного анализа основывается на том, что дебаеграм

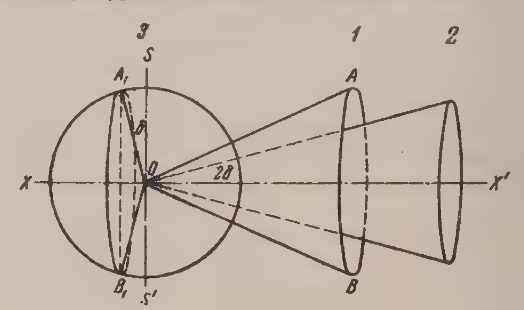


Рис. 1. Схема построения полюсных фигур

можно рассматривать как срез сферы проекции плоскостью по определенному напр лению. Рис. 1 дает представление о связи дебаевского кольца со стереографическ проекцией.

Если на образец O падает первичный пучок XX' (рис. 1), то конус *1* является терференционным конусом с углом при вершине 49°, угол отражения, определяем по длине волны и межплоскостному расстоянию по формуле Вульфа — Брег равен 9°.

Кристаллические плоскости, находящиеся в отражающем положении, касаю конуса с образующим углом 9°, или конус *2* является огибающим конусом отража щих плоскостей.

Нормали к отражающим плоскостям лежат на конусе *1*, образующий угол это конуса

$$\psi = \frac{\pi}{2} - \vartheta.$$

Сфера SS_1 есть сфера проекции, а кольцо A_1B_1 есть срез сферы проекции. Расп деление максимумов на дебаевском кольце AB соответствует максимуму на ср A_1B_1, т. е. максимумы на дебаевском кольце соответствуют сгущениям отражающ плоскостей на конусе *2*, которые, в свою очередь, соответствуют сгущениям нормал на сфере SS_1, в точках пересечения ее с конусом *3*. При повороте образца относител определенной оси получаются различные срезы сферы проекции. При соответствующ числе таких срезов можно построить полную полюсную фигуру.



Рис. 2. Лауэграмма монокристалла $CuAl_2$

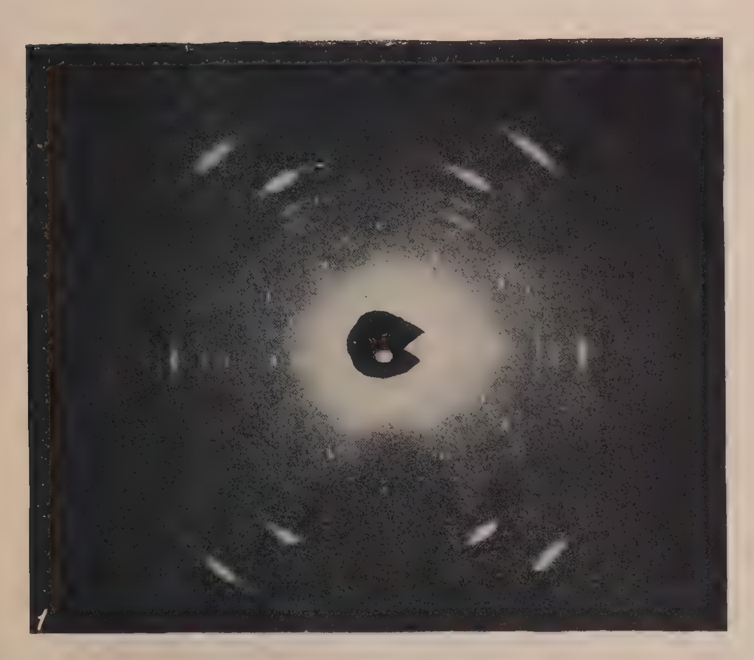
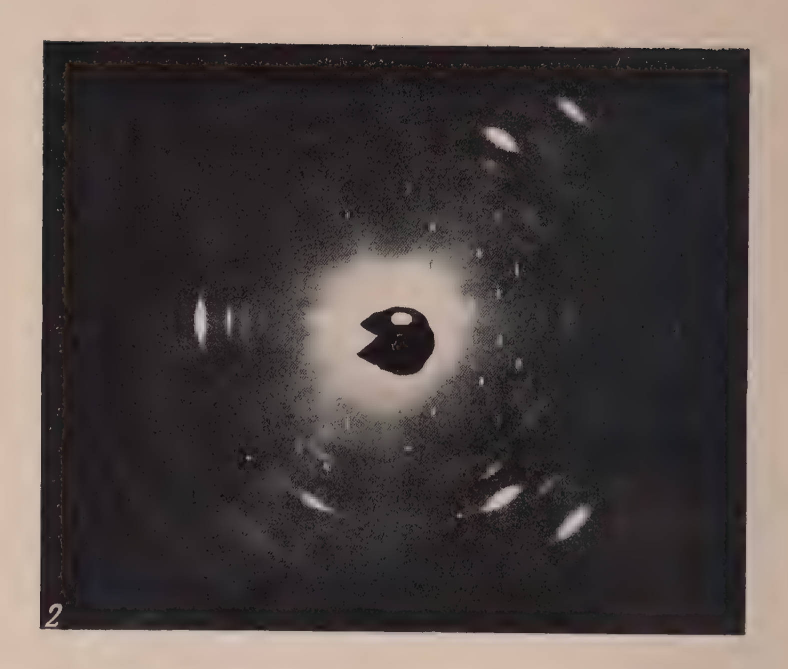
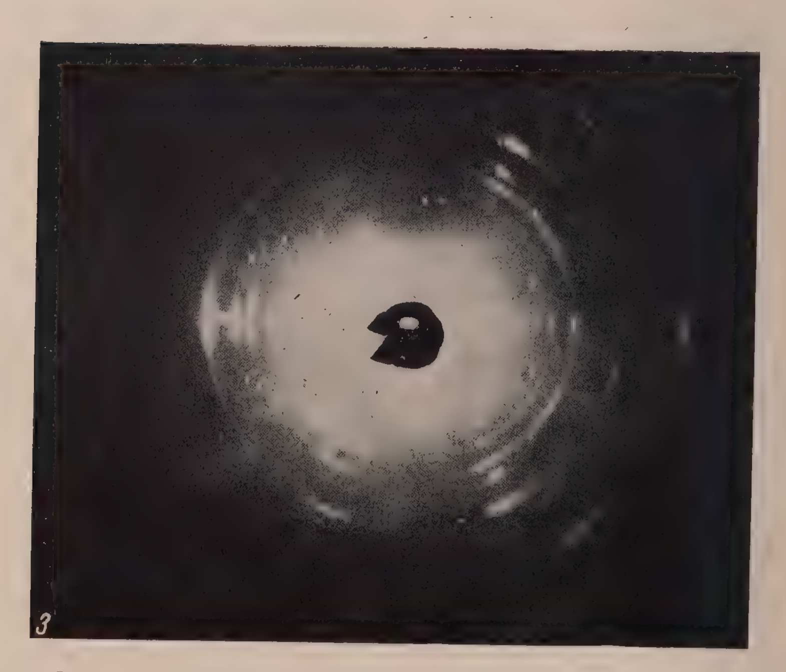


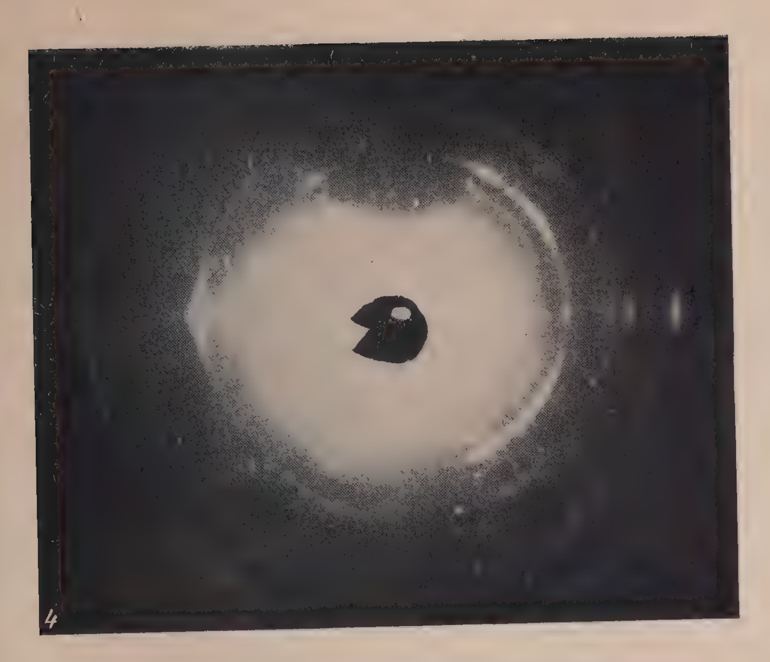
Рис. 3. Серия рентгенограмм выщелоченного монокристалла $CuAl_2$:
1—318°; *2* — 308°; *3* — 298°; *4*—288°; *5*—278°



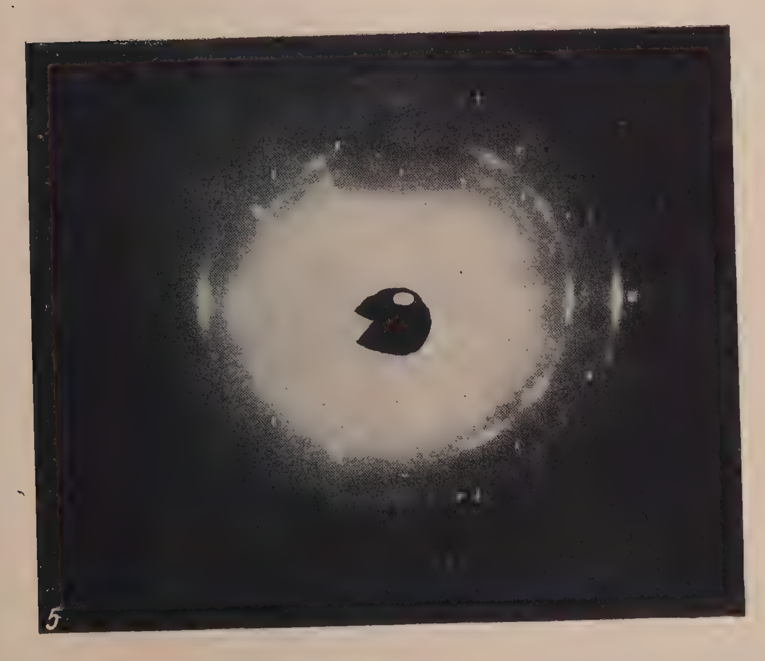
Рентгенограмма при повороте образца на 10° вокруг оси [001]



Рентгенограмма при повороте образца на 20° вокруг оси [001]



Рентгенограмма при повороте образца на 30° вокруг оси [001]



Рентгенограмма при повороте образца на 40° вокруг оси [001]

Таблица 1

Индицирование рентгенограммы выщелоченного монокристалла $CuAl_2$
($\lambda_{Cu} = 1,5393$ Å, $A = 35$ *мм*)

№ линии	$2r$	I	ϑ	hkl	d Фазовый состав
1	45	сл.	16°22	002	2,46 β $CuAl_2$
2	51,8	ср.	18°13	002	2,46 α $CuAl_2$
3	56,6	сл.	19°29	111	2,08 β Cu
4	63,6	ср.	21°07	220, 112	2,136 α $CuAl_2$
5	66,0	с.	21°39	111	2,08 α Cu
6	70,3	ср.	22°34	200	1,81 β Cu
7	84,3	о. с.	25°09	200	1,81 α Cu
8	103,8	ср.	28°00	222	1,64 α $CuAl_2$

До получения серии рентгенограмм с выщелоченного образца монокристалла l₂ последний юстировался на гониометрической головке и снимался невыщелочен-ı для проверки качества монокристалла и правильной юстировки его. (Лауэграмма дного монокристалла $CuAl_2$ приведена на рис. 2.) Затем кристалл, закрепленный

Таблица 2

юложение максимумов на кольце (111) Cu

п поворота образца, градус	Расстояние от вертикали, градус	
	левая половина	правая половина
0	20—35 о. с.	20—35 о. с.
	85—95 с.	85—95 с.
10	20—32 ср.	20—32 о. с.
	80—95 о. с.	85—92 сл.
20	18—30 ср.	20—32 с.
	80—95 о. с.	85—95 о. сл.
30	15—30 сл.	20—30 сл.
	80—100 о. с.	85—85 о. сл.
40	85—95 о. с.	85—96 о. с.

Таблица 3

Расположение максимумов на кольце (200) Cu

Угол поворота образца, градус	Расстояние от вертикали, градусы	
	левая половина	правая половина
0	30—42 с.	30—42 с.
	85—95 сл.	85—95 сл.
10	30—42 ср.	30—42 с.
	85—95 о. сл.	82—95 сл.
20	30—42 о. сл.	30—42 ср.
	80—95 с.	80—95 с.
30		35—45 сл.
		85—95 ср.
40		35—45 о. с.
		85—95 сл.

гониометрической головке, подвергался выщелачиванию 20%-ной едкой щелочью течение 1—10 мин. при 40—50°С.

Для получения полюсных фигур снималась серия рентгенограмм при повороте разца на 10° вокруг вертикальной оси (001). При этом плоскость стереографической оекции соответствует плоскости (100), а вертикальный диаметр проекции совпадает направлением (001) исходного монокристалла $CuAl_2$.

Съемка рентгенограмм проводилась на медном излучении при напряжении kV и силе тока 10 mA в камере РКСО с плоской кассетой.

Расстояние от образца до пленки составляло 35 *мм*.

Одна из серий рентгенограмм приведена на рис. 3.

Результаты промера радиусов колец, рассчитанные значения углов тражения и межплоскостных расстояний приведены в табл. 1.

При сравнении рентгенограмм выщелоченного монокристалла с теоетическими рентгенограммами меди и $CuAl_2$ (рис. 4) можно сделать ключение, что при выщелачивании монокристалла $CuAl_2$ происходит, с дной стороны, образование поликристаллического $CuAl_2$ и, с другой — еди, причем кристаллы $CuAl_2$ и кристаллы меди образуют текстуру.

Для построения полюсных фигур были определены положения максиумов для линии меди на всех рентгенограммах серии. Положение масимумов записывалось в градусах.

Результаты измерений сведены в табл. 2,3.

Полюсные фигуры были построены для плоскостей (111) и ((рис. 5).

Текстура меди при выщелачивании монокристалла $CuAl_2$ характ зуется следующими данными: $CuAl_2$ [001], [100], [010]; Cu (011), ~(1 ~(111).

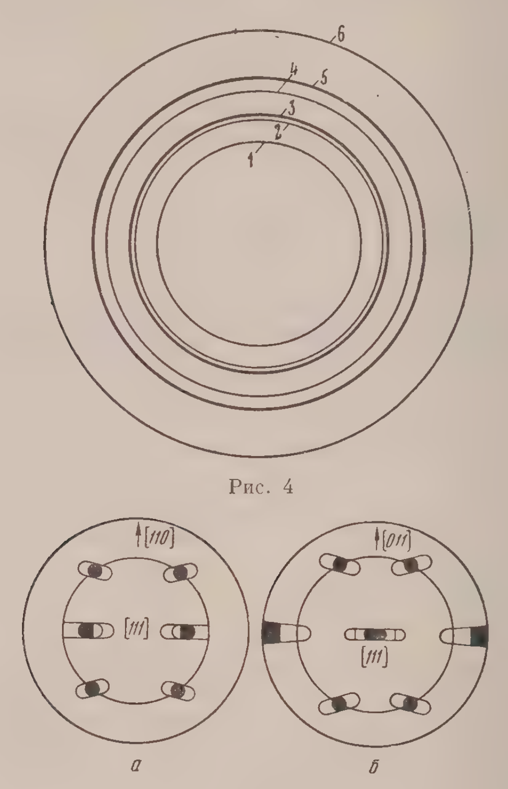


Рис. 4

Рис. 5

Рис. 4. Теоретическая рентгенограмма: $CuAl_2$ и Cu при расстоянии образца до типа 35 *мм*; *1* — $CuAl_2$ (002); *2* — $CuAl_2$ (120); *3* — Cu(111); *4* — $CuAl_2$ (310); *5* — Cu (200); *6* — $CuAl_2$(222)

Рис. 5. Полюсные фигуры: *а* — меди после выщелачивания $CuAl_2$ (200); *б* — после выщелачивания $CuAl_2$ (111)

Кристаллическая структура монокристалла $CuAl_2$ оказывает ори тирующее влияние на осаждающиеся кристаллы меди, образующе при выщелачивании монокристалла.

Выводы

1. Для исследования текстуры поликристаллической меди, обра ющейся при выщелачивании монокристаллов $CuAl_2$, был применен ме полюсных фигур.

Снята серия рентгенограмм при повороте образца монокристал $CuAl_2$ на каждые 10° вокруг вертикальной оси [001] и построены полюсн фигуры для плоскостей (111) и (200).

2. Установлено, что текстура меди при выщелачивании монокристал $CuAl_2$ характеризуется следующими данными: $CuAl_2$ [001], [100], [01 Cu [011], ~[111], ~[$\bar{1}$11].

Поступила
11.XII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

А. Петров, Л. М. Кефели, С. Л. Лельчую, ДАН, 57, 579, 1947.
. Жданов, Исследование кристаллических ориентировок в металлах и спла-
х с помощью полюсных фигур, Металлургиздат, 1943.
W e v e r, Zs. f. Phys., 28, 69, 1924.
S a c h s, E. S c h i e s o l d, Zs. d. V. D. I, 1557, 1925.
Ki r d u m o v, G. S a k c, Zs. f. Phys., 62, 572, 1936.
. Жданов, Сборник работ рентгеновской лаборатории, 1932.

STUDY BY THE POLE FIGURE METHOD OF THE TEXTURE OF COPPER OBTAINED IN THE LEACHING OF $CuAl_3$

***G. S. Zhdanov* and *L. M. Kefeli* (*Moscow*)**

S u m m a r y

he method of pole figures was used to examine the texture of polycrystalline cop-
rmed during the leaching of the monocrystal $CuAl_2$. A series of Röntgenograms was
ned by turning the $CuAl_2$ monocrystal every 10° about the vertical (001) axis and
ructing the pole figures for the [111] and [200] planes. The texture of the copper
d during the leaching of the monocrystal $CuAl_2$ was shown to be characterized by
llowing data:
uAl_2 [001], [100], [010], Cu [011], [111], [111].

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЗДУХА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ИОНИЗАЦИИ И УДАРНАЯ ВОЛНА

В. В. Селиванов и И. Я. Шляпинтох

Атмосферный воздух представляет собою смесь различных га С ростом температуры в воздухе интенсифицируются процессы терм ской диссоциации и ионизации

При достаточно высокой температуре воздух превращается в смесь, со ящую из атомов, ионов и свободных электронов. Согласно Дэвису [1], пол диссоциация воздуха, плотность которого близка к нормальной, пра чески достигается при температуре порядка 10000—15000°. Если темп тура очень велика (порядка сотен тысяч градусов), то заметную р начинает играть также и тепловое излучение. Все эти процессы сущ венно влияют на термодинамические свойства воздуха.

Для сравнительно низких температур, порядка нескольких ты градусов, данные о термодинамических свойствах воздуха можно най например, в работах Дэвиса [1], М. П. Вукаловича [2], Я. Б. Зельдов и А. И. Полярного [13], Льюпса и Эльбе [4]. Настоящая работа была п ведена с целью определения термодинамических свойств воздуха, в ко ром диссоциация уже закончилась и имеют место только ионизаци излучение.

Исходные данные и основные допущения. За исхо состояние воздуха принято его состояние при 273°К и давлении $P = 1$ *атм.*

Вычисления проводятся в интервалах изменения температуры от $2\cdot10^4$ до $5\cdot1($ и плотности от 10 до $10^{-3}\,\rho_0$, где $\rho_0 = 1{,}293\cdot10^{-3}$ *г/см*^{3} — начальная плотность духа.

Реальный воздух заменяется смесью, состоящей из 79,1% азота и 20,9% ки рода (по объему).

За нуль энергии принята энергия молекул при 0°К. Потенциалы ионизации и буждения взяты из таблиц Мура [5]. Энергия диссоциации кислорода принята, согла Гейдону [6], равной $D_{O_2} = 5{,}082$ eV, а азота $D_{N_2} = 9{,}764$ eV.

Предполагается, что смесь находится в состоянии термодинамического равн сия, а взаимодействие между ее частицами, включая электростатическое взаимо ствие, отсутствует. При рассматриваемых в задаче температурах и плотностя следнее предположение выполняется с большой точностью.

Вычисление статистических сумм. Для практического о деления термодинамических величин газа надо знать значения статистических су При отсутствии взаимодействия между молекулами квантово-механическая за об определении уровней энергии всего газа сводится к определению уровней энер ε_k отдельной молекулы. Для одноатомной молекулы энергия ε_k равна сумме э гий, соответствующих ее поступательному движению и возбуждению электро В связи с этим статистическая сумма одноатомной молекулы распадается на пр ведение двух сомножителей, т. е.

$$Z = Z_{\text{пост}}\, Z_{\text{возб}}.$$

Введем безразмерную плотность $\gamma = \rho/\rho_0$ и примем, что объем

$$V = \frac{V_0}{\gamma N_A},$$

где V_0 — объем одного моля газа при нормальных условиях, а N_A число Авогадро. Тогда статистическая сумма, соответствующая поступате

у движению частиц, равна [7]

$$Z_{\text{пост}} = \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{V_0}{\gamma N_{\text{A}}}, \tag{1}$$

m — масса частицы; k — постоянная Больцмана, T — температура в $\hbar$ — постоянная Планка, деленная на 2π.

Статистическая сумма, соответствующая возбуждению электронов в ато- и ионах, равна

$$Z_{\text{эл}} = \sum_k g_k e^{-\varepsilon_k/kT}, \tag{2}$$

g_k — статистический вес электронного уровня с номером k, а ε_k — ергия этого уровня.

Для электрона $Z_{\text{эл}} \equiv g_k = 2$, что соответствует двум возможным иентациям его спина.

При вычислении статистических сумм $Z_{\text{эл}}$ необходимо ограничить число овней энергии. Дело в том, что принципиально в атоме имеется нео-аниченное число уровней с возрастающей с ростом номера k энергией, торая в пределе стремится к потенциалу ионизации. Однако ввиду нечности объема, приходящегося на атом, число практически возможных овней ограничено. Оно увеличивается с ростом температуры и умень-ением плотности газа.

Вопрос о выборе числа реально существующих уровней очень сложен до настоящего времени остается, по-видимому, открытым. По этому по-ду имеются лишь отрывочные опытные данные и некоторые теорети-ские соображения (например, в работах [8—10]). Согласно этим ра-там число уровней, наблюдаемых в спектрах разреженных газовых ту-нностей, не превышает 50—60. В земных условиях, в спектрах дуго-х разрядов и при разряде в газе низкого давления число уровней не евышает 5—7. Практически же выбор числа уровней всегда связан с екоторым произволом.

В настоящей работе число учитываемых уровней нигде не превышало есяти. Анализ расчетных формул и специальные расчеты показывают, о возможная ошибка, возникающая из-за неправильно выбранного исла уровней, может лишь очень незначительно повлиять на оконча-ельный результат вычисления термодинамических величин.

Определение состава воздуха. С термодинамической очки зрения термическую ионизацию можно рассматривать как резуль-ат одновременно протекающих реакций типа

$$A_i = A_{i+1} + e; \quad i = 0, 1, 2, \ldots, n, \tag{3}$$

де e — электрон; A_i — кратно заряженный ион ($i = 0$ соответствует ейтральному атому).

Система (3) написана в предположении, что за один акт ионизации астица теряет не более одного электрона. Процессы, в которых от час-ицы отрывается сразу несколько электронов, не рассматриваются, так ак не вносят ничего нового. Не рассматривается также и образование трицательных ионов ввиду их неустойчивости.

Применяя теперь к системе (3) закон действующих масс, получим истему уравнений относительно концентраций $\alpha_i = N_i/N_{\text{A}}$, где N_i — чис-о частиц сорта i:

$$\frac{\alpha_{i+1} \cdot \alpha_{\text{эл}}}{\alpha_i} = K_i \, (i = 0, 1, 2, \ldots, n). \tag{4}$$

Стоящие в правых частях этих уравнений константы равновесия вычисляются через статистические суммы по формуле:

$$K_i = \frac{Z_{i+1} Z_{\text{эл}}}{Z_i} e^{-I_i / kT},$$

где I_i — потенциал ионизации i-кратно заряженного иона.

Для определения концентраций к системе (4) достаточно добави уравнения, выражающие сохранение вещества и электронейтральнос смеси. В случае смеси двух газов, в частности азота и кислорода, по ная система уравнений имеет вид:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\alpha_1^{\mathrm{N}} \alpha_{\text{эл}}}{\alpha_0^{\mathrm{N}}} = K_0^{\mathrm{N}}; \quad \frac{\alpha_1^{\mathrm{O}} \alpha_{\text{эл}}}{\alpha_0^{\mathrm{O}}} = K_0^{\mathrm{O}};\\
&\frac{\alpha_2^{\mathrm{N}} \alpha_{\text{эл}}}{\alpha_1^{\mathrm{N}}} = K_1^{\mathrm{N}}; \quad \frac{\alpha_2^{\mathrm{O}} \alpha_{\text{эл}}}{\alpha_1^{\mathrm{O}}} = K_1^{\mathrm{O}};\\
&\dots\dots\dots\dots\dots\dots;\\
&\alpha_0^{\mathrm{N}} + \alpha_1^{\mathrm{N}} + \ldots + \alpha_n^{\mathrm{N}} = 1{,}582;\\
&\alpha_0^{\mathrm{O}} + \alpha_1^{\mathrm{O}} + \ldots + \alpha_n^{\mathrm{O}} = 0{,}418;\\
&\alpha_1^{\mathrm{N}} + \alpha_1^{\mathrm{O}} + 2\left(\alpha_2^{N} + \alpha_2^{\mathrm{O}}\right) + \ldots + n\left(\alpha_n^{\mathrm{N}} + \alpha_n^{\mathrm{O}}\right) = \alpha_{\text{эл}}.
\end{aligned}\right\}$$

Здесь верхний индекс N относится к атомам и ионам азота, а индекс O — к атомам и ионам кислорода. Численные значения констант равновесия K_i приведены в табл. 1.

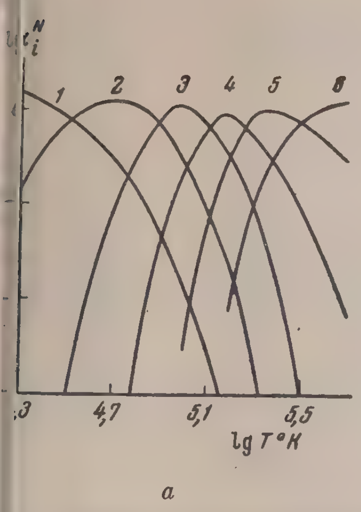
Таблица 1

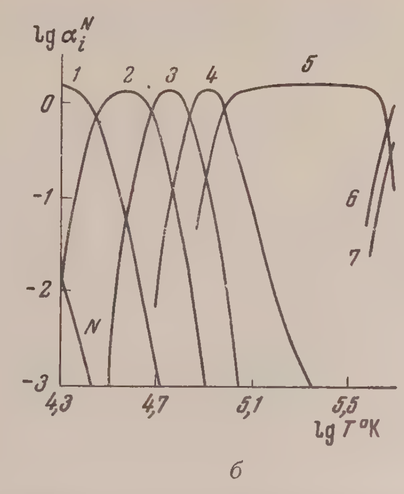
Значения произведений констант равновесия K_i на γ

Реакция	20000°	30000°	50000°	75000°	100000°	150000°	250000°	500000°
$N \to N^{+} + e$	0,1624	3,814	64,35	302,4	779,1	—	—	—
$N^{+} \to N^{2+} + e$	$9{,}959\cdot10^{-6}$	$5{,}272\cdot10^{-3}$	1,223	23,29	116,5	733,3	—	—
$N^{2+} \to N^{3+} + e$	—	$2{,}100\cdot10^{-6}$	$9{,}097\cdot10^{-3}$	0,8201	8,905	113,3	1186	—
$N^{3+} \to N^{4+} + e$	—	—	$3{,}310\cdot10^{-5}$	$1{,}802\cdot10^{-2}$	0,4634	13,94	318,6	5300
$N^{4+} \to N^{5+} + e$	—	—	—	$2{,}989\cdot10^{-4}$	$1{,}703\cdot10^{-2}$	1,089	31,99	449,7
$N^{5+} \to N^{6+} + e$	—	—	—	—	—	—	—	0,3478
$N^{6+} \to N^{7+} + e$	—	—	—	—	—	—	—	6,038·10
$O \to O^{+} + e$	0,1006	3,047	59,79	272,2	868,8	—	—	—
$O^{+} \to O^{2+} + e$	$1{,}244\cdot10^{-6}$	$1{,}711\cdot10^{-3}$	0,8150	17,80	102,4	690,6	—	—
$O^{2+} \to O^{3+} + e$	—	$3{,}107\cdot10^{-7}$	$3{,}359\cdot10^{-3}$	0,4670	6,360	104,8	1337	—
$O^{6+} \to O^{4+} + e$	—	—	$7{,}730\cdot10^{-6}$	$7{,}233\cdot10^{-3}$	0,2558	11,31	286,0	—
$O^{5+} \to O^{5+} + e$	—	—	—	$7{,}530\cdot10^{-5}$	$7{,}756\cdot10^{-3}$	0,8947	54,41	2571
$O^{5+} \to O^{6+} + e$	—	—	—	—	$1{,}788\cdot10^{-4}$	$5{,}446\cdot10^{-2}$	6,333	216,7
$O^{6+} \to O^{7+} + e$	—	—	—	—	—	—	—	4,516·10
$O^{7+} \to O^{8+} + e$	—	—	—	—	—	—	—	5,273·10

Зависимость концентрации атомов и ионов азота от температуры пр двух значениях $\gamma = 10$ и 0,001 изображена на рис. 1, *а* и 1, *б*. Как видно и рисунков, концентрация частиц каждого сорта сначала с ростом темп ратуры растет, достигает максимума и затем падает. Температура смес при которой достигается максимум, зависит как от сорта частиц, так от плотности смеси. Она тем выше, чем больше заряд частицы и пло ность смеси.

При температурах порядка 200000—400000° смесь в основном с стоит из свободных электронов и ядер азота и кислорода с двумя гелиевы ми электронами. Это объясняется тем, что энергия отрыва последних дву электронов значительно выше энергий отрыва предыдущих.





а *б*

...1. Концентрация атомов и ионов азота: *а* — $\gamma = 10$; *1* — N; *2* — N^+; *3* — N^{2+}; *4* — N^{3+}; *5* — N^{4+}; *6* — N^{5+}. *б* — $\gamma = 0{,}001$; *1* — N^+; *2* — N^{2+}; *3* — N^{2+}; *4* — N^{4+}; *5* — N^{5+}; *6* — N^{6+}; *7* — N^{7+}

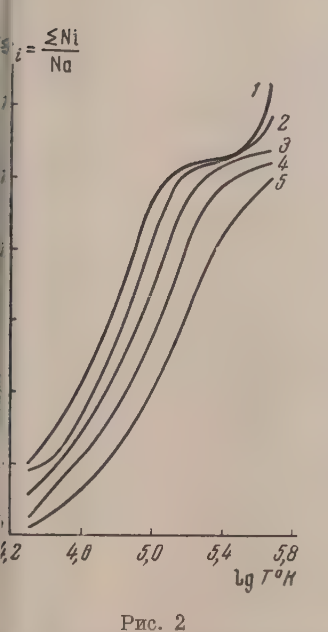


Рис. 2

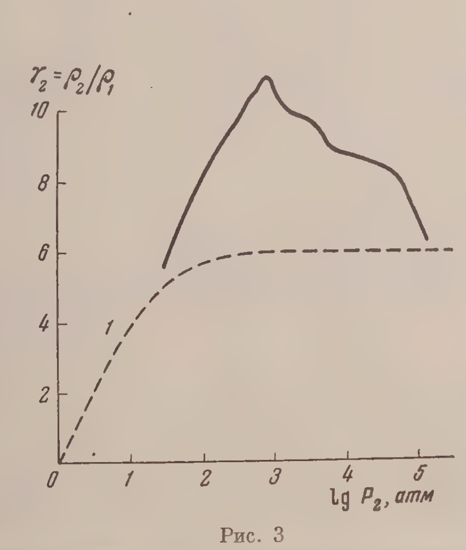


Рис. 3

...с. 2. Отношение полного числа частиц в ионизированной смеси к числу частиц в исходной смеси: *1* — $\gamma = 10^{-3}$; *2* — $\gamma = 10^{-2}$; *3* — $\gamma = 10^{-1}$; *4* — $\gamma = 1$; *5* — $\gamma = 10$

...с. 3. Сжатие во фронте ударной волны как функция давления фронта. (Пунктирная ...вая дает сжатие воздуха, который рассматривается как идеальный двухатомный газ с постоянной теплоемкостью).

Зависимость от температуры отношения полного числа частиц в и низированной смеси к числу частиц в исходной смеси представлена рис. 2. Это отношение равно

$$\frac{\sum_i N_i}{N_A} = \sum_i \alpha_i = 2 + \alpha_{\text{эл}}. \quad ($$

Поэтому рис. 2 можно рассматривать как график зависимости ко центрации электронов от температуры. При полной ионизации $\sum_i \alpha_i$ $= 16,42$.

Вычисление термодинамических величин. Для опред ления термодинамических величин воспользуемся известным выраж нием для свободной энергии F больцмановского идеального газа [Для i-й компоненты смеси

$$F_i = -N_i kT \ln\left[\frac{e}{N_i} Z_i\right].$$

Суммируя F_i по всем компонентам и вводя вместо числа частиц ко центрации α_i получим выражение для свободной энергии всей смес отнесенной к одной молекуле исходной смеси:

$$F = -\sum_i \alpha_i kT \ln\left[\frac{e}{\alpha_i N_A} Z_i\right]. \quad ($$

При учете черного излучения к правой части выражения (7) добавля ся член

$$F_{\text{изл}} = \frac{4}{3}\frac{\sigma}{c}\frac{V_0}{\gamma N_A} T^4,$$

где σ — постоянная Стефана-Больцмана и c — скорость света.

Для системы с переменным числом частиц энтропия равна

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}. \quad ($$

Внутренняя энергия

$$E = F + TS, \quad ($$

а давление

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}. \quad (1$$

Расчетные формулы получаются путем подстановки в выражения (7 (8), (9) и (10) статистических сумм по формулам (1) и (2).

Вычисленные значения термодинамических величин сведены в таб 2, 3, 4, 5.

Параметры фронта сильной ударной волны в возду при наличии ионизации. Будем приписывать величинам пер фронтом ударной волны индекс 1, а за фронтом — индекс 2. Из закон сохранения энергии, количества движения и массы получим, что д сильной ударной волны, распространяющейся по покоящемуся воздуху

Таблица 2

Полная энтропия воздуха S *ккал/кг град*

$T°$, K	γ				
	10	1	0,1	0,01	0,001
0	0	0	0	0	0
20000	3,226	3,772	4,594	5,529	6,272
30000	3,616	4,404	5,217	6,137	7,581
50000	4,207	5,279	6,544	7,920	9,777
75000	4,832	6,175	7,860	9,801	12,18
100000	5,392	7,036	9,033	11,38	14,16
150000	6,357	8,476	10,82	13,25	15,99
250000	7,745	9,977	12,12	14,38	18,99
500000	9,049	11,11	13,64	18,65	42,98

Таблица 3

Полная внутренняя энергия воздуха $E \cdot 10^{-3}$ *ккал/кг*

$T°$, K	γ				
	10	1	0,1	0,01	0,001
0	0	0	0	0	0
20000	15,09	19,15	27,72	36,29	39,03
30000	25,75	36,28	43,89	52,32	75,30
50000	51,55	75,89	102,2	126,4	169,5
75000	95,03	137,8	192,5	250,7	329,4
100000	150,0	220,7	303,3	398,8	512,4
150000	285,4	419,5	542,9	640,4	743,3
250000	590,8	737,4	803,4	863,3	1359
500000	1081	1158	1411	2644	11040

Таблица 4

Полное давление воздуха p, *кг/см²*

$T°$, K	γ				
	10	1	0,1	0,01	0,001
20000	1638	187,2	23,67	2,860	0,3015
30000	3053	390,0	44,74	4,891	0,5850
50000	7029	888,0	105,4	11,81	1,373
75000	13550	1701	203,9	23,46	2,740
100000	21990	2756	327,7	37,99	4,490
150000	43270	5406	625,1	69,22	8,298
250000	96300	11090	1173	127,3	21,78
500000	226700	23630	2581	419,6	188,3

Таблица 5

Значения произведений $\lambda S_{изл}$, $\gamma E_{изл}$ и давления $p_{изл}$

$T°$, K	$\gamma S_{изл}$, $\frac{ккал}{кг\ град}$	$\gamma E_{изл} \cdot 10^{-3}$ $\frac{ккал}{кг}$	$p_{изл}$ $\frac{кг}{см^2}$
20000	$1,500 \cdot 10^{-6}$	$2,249 \cdot 10^{-5}$	$4,115 \cdot 10^{-4}$
30000	$5,060 \cdot 10^{-6}$	$1,138 \cdot 10^{-4}$	$2,080 \cdot 10^{-3}$
50000	$2,343 \cdot 10^{-5}$	$8,785 \cdot 10^{-4}$	$1,608 \cdot 10^{-2}$
75000	$7,907 \cdot 10^{-5}$	$4,448 \cdot 10^{-3}$	$8,138 \cdot 10^{-2}$
100000	$1,874 \cdot 10^{-4}$	$1,405 \cdot 10^{-2}$	0,2572
150000	$6,326 \cdot 10^{-4}$	$7,116 \cdot 10^{-2}$	1,382
250000	$2,928 \cdot 10^{-3}$	0,5491	10,05
500000	$2,343 \cdot 10^{-2}$	8,785	160,8

скоростью D:

$$E_2 = \frac{1}{2}\frac{p_2}{\rho_1}\frac{\gamma_2 - 1}{\gamma_2};$$

$$D = \sqrt{\frac{p_2\gamma_2}{\rho_1(\gamma_2 - 1)}};$$

$$u_2 = \frac{\gamma_2 - 1}{\gamma_2} D,$$

где u_2 — скорость газа за фронтом, $\gamma_2 = \rho_2/\rho_1$ — сжатие на фронте ударн волны.

Четвертое соотношение можно получить, пользуясь термодинамическ связью между внутренней энергией, плотностью и давлением. Так к эта связь задана в виде таблиц (табл. 3 и 4), то для определения парам ров фронта волны мы прибегли к интерполяции. Сначала путем линейн интерполяции величины $E\gamma/p$ по точк с $\gamma = 10$ и $\gamma = 1$ и при постоянной те пературе определялось сжатие на фро те γ_2. После этого интерполяцией lg и S по lg γ были найдены значен давления и энтропии воздуха на фрон волны. Остальные параметры фрон определялись по формулам (11)—(1 Специальные расчеты показывают, ч принятый метод обеспечивает впол достаточную точность. Так, наприме максимально возможная ошибка в вел чине γ_2 не превышает 1,5%. Для оста ных параметров ошибка еще меньше.

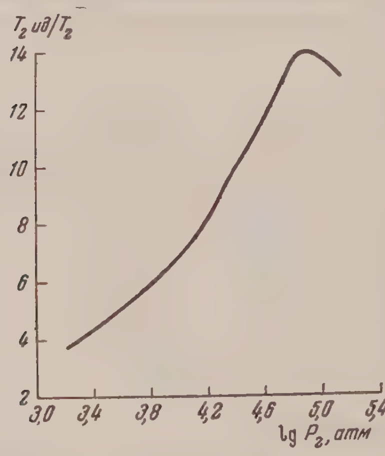


Рис. 4. Отношение температуры фронта ударной волны в воздухе, рассматриваемом как идеальный двухатомный газ с постоянной теплоемкостью, к температуре фронта при наличии диссоциации и ионизации.

Численные значения параметр фронта при различных температур на фронте приведены в табл. 6. рис. 3 изображена зависимость сжат от давления на фронте. Для давлени меньших 1600 *атм*, кривая проведе по данным Дэвиса [1]. На этом рисунке пунктиром изображена завис мость сжатия на фронте от давлен для идеального газа с постоянной тепл емкостью и показателем адиабаты Пуассона $k = 1,4$. Отношение темп ратуры фронта в идеальном воздухе с показателем адиабаты Пуассо $k = 1,4$ к температуре фронта, полученной с учетом диссоциации ионизации, представлено на рис. 4.

Таблица 6

Параметры фронта ударной волны

$T°$, К	γ_2	p_2, $\frac{кг}{см^2}$	D, $\frac{км}{сек}$	u_2, $\frac{км}{сек}$	$E_2 \cdot 10^{-3}$ $\frac{ккал}{кг}$	S_2, $\frac{ккал}{кг\ град}$
20000	10,10	1653	11,79	10,63	15,06	3,223
30000	9,749	2984	15,88	14,25	25,90	3,621
50000	8,974	6378	23,33	20,73	53,12	4,258
75000	8,749	12010	32,07	28,41	98,39	4,910
100000	8,617	19230	40,62	35,90	156,3	5,463
150000	8,426	37070	56,48	49,78	299,5	6,514
250000	7,796	76540	81,60	71,13	609,2	7,987
500000	6,272	143900	114,0	95,78	1104	9,473

Оба эти рисунка наглядно свидетельствуют о значительном влиянии ссоциации и ионизации на параметры фронта ударной волны. Так, наимер, сжатие γ_2, несмотря на то что волна сильная, оказывается непоянным и значительно большим шести, т. е. величины сжатия при отутствии диссоциации и ионизации. Вместе с тем диссоциация превраит воздух в одноатомный газ, для которого в идеальном случае (постояна теплоемкость и состав) сжатие во фронте сильной ударной волны равчетырем. Значительное увеличение сжатия при диссоциации и ионизаии объясняется тем, что на разрыв молекул и отрыв электронов расуется значительная энергия. Действительно, если обозначить через нергию, затраченную на ионизацию и диссоциацию, и считать теплоюсть газа постоянной, то формулу (11) можно написать в виде

$$\varphi + \frac{p_2\gamma_2}{\rho_1(k-1)} = \frac{1}{2}\frac{p_2}{\rho_1}\frac{\gamma_2-1}{\gamma_2}. \tag{14}$$

Эсюда

$$\gamma_2 = \frac{(k+1)/(k-1)}{1-2\dfrac{\rho_1\varphi}{p_2}}. \tag{15}$$

Для двухатомного газа показатель адиабаты $k = 7/5$, а для одноатомго $k = 5/3$. Поэтому, если $\varphi = 0$, то формула (15) дает уже упомянуе величины сжатия во фронте, равные шести и четырем. Если $\varphi \neq 0$, то, к видно из формулы (15), сжатие оказывается больше своего «идеальго» значения.

Существенно, что при одном и том же давлении на фронте скорость онта D и скорость газа за фронтом u_2 в реальном случае (при учете ссоциации и ионизации) мало отличаются от соответствующих велин в идеальном случае. То же самое имеет место и в отношении внутрей энергии E_2. Согласно формулам (11)—(13) реальные значения этих личин отличаются от идеальных на величину множителя $(\gamma_2-1)/\gamma_2$ близго к единице.

Авторы выражают благодарность проф. Д. А. Франк-Каменецкому и .-корр. Я. Б. Зельдовичу за ценные советы.

Выводы

1. Определены внутренняя энергия, энтропия и давление воздуха ри температурах от $2\cdot10^4$ до $5\cdot10^5$ градусов и плотностях от 10 до 10^{-3} ρ_0 учетом диссоциации, ионизации и теплового излучения.

2. Полученные значения термодинамических величин использованы ля нахождения параметров фронта сильных ударных волн, распространяющихся со скоростями до 115 *км/сек*.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
28.XII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. D. R. Davies, Proc. Phys. Soc., 61, 105, 1948.
2. М. П. Вукалович и др., Термодинамические свойства газов, М., 1953.
3. Я. Б. Зельдович и А. И. Полярный, Расчеты тепловых процессов при высокой температуре, БНТ, 1947.
4. Б. Льюис и Г. Эльбе, Горение пламени и взрывы в газах, ИИЛ, 1948.
5. Moore, Atomic energy levels, v. 1. Circular of the national bureau of Standarts 467. United States Department of Commerce. J. 1949.
6. А. Гейдон, Энергия диссоциации и спектры двухатомных молекул, ИИЛ, 1949.
7. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, М.—Л., 1951.
8. Л. Бриллюэн, Квантовая статистика, ОНТИ, 1934.
9. Г. Герцберг, Атомные спектры и строение атомов, М., 1948.
10. А. Унзольд, Физика звездных атмосфер, ИЛ, 1938.

THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF AIR ON THERMAL IONIZATION AND THE SHOCK WAVE

V. V. Selivanov and *I. Ya. Shlyapintokh* (*Moscow*)

Summary

The results are presented of a calculation of the thermodynamic properties of over the temperature range $2 \cdot 10^4$ to $5 \cdot 10^5$ °K and at densities from $10\rho_0$ to 10^{-} where ρ_0 is the initial density at 0° C and 1 atm. pressure. The parameters o strong shock wave in air have been determined with account made of its ionizati at the wave front.

The method described is applicable to the calculation of the thermodynamic st of any ideal gas obeying the Boltzman statistics.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXII 1958 № 3

ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ ПАРОВ БЕНЗОЛА НА СИЛИКАГЕЛЯХ

А. А. Исирикян и А. В. Киселев

Исследование энергии адсорбции бензола представляет интерес в связи с особенностями строения его молекулы, определяющими большую чувствительность его адсорбции к химической природе поверхности адсорбента. В настоящей работе, входящей в серию работ по исследованию теплот адсорбции углеводородов [1—9], изучена зависимость теплоты адсорбции паров бензола от заполнения поверхности и объема пор силикагелей разной структуры с гидратированной поверхностью. В области завершения капиллярной конденсации мы обнаружили и подробно исследовали резкие максимумы теплот адсорбции паров бензола, подобные найденным нами при адсорбции *н*-алканов [6, 7, 9].

Данные по теплотам адсорбции паров бензола на силикагеле приведены в работе [10]. В этой работе получены значения интегральных теплот адсорбции только для четырех величин адсорбции. Структурные характеристики примененного силикагеля не приводятся, поэтому использовать эти данные затруднительно.

Экспериментальная часть

Широкопористый силикагель КСК-2 и тонкопористый образец № 8 эталонного ряда описаны в работах [6, 7, 11]. Объемы их пор составляют соответственно 0,93 и 0,23 *см³/г*, наиболее вероятные диаметры горл пор около 100 и 25 Å. Удельная поверхность широкопористого силикагеля КСК-2 $s = 320$ *м²/г* и тонкопористого $s = 520$ *м²/г* (по адсорбции паров азота). Бензол высокой чистоты был дополнительно перегнан на колонке и введен в установку через колонку с силикагелем. Бензол имел следующие константы; d_4^{20} 0,8790$_8$, d_4^{25} 0,8736$_4$; n_D^{20} 1,5011; т. кип. 79,8° (750 *мм* рт. ст.); давление пара $p_s = 75{,}35$ *мм* рт. ст. и теплота испарения при 20° $L = 8{,}10$ *ккал/моль*.

Измерения теплот адсорбции и величин адсорбции производились при помощи установок, описанных в [7]. В измерениях теплот адсобции был применен новый прием, заключающийся в компенсации выделенного тепла при адсорбции или поглощенного тепла при десорбции, соответственно охлаждением или нагреванием калориметра при помощи электрического нагревателя (охлаждение достигалось выключением тока в нагревателе, включенного до опыта). Мощность тока в нагревателе определялась компенсатором, служащим и для определения теплового значения калориметра [7]. Этот метод имеет те преимущества, что работа калориметра осуществляется в изотермических условиях, тепловое значение его практически исключается из расчета и начальные и конечные ходы калориметра сохраняются одинаковыми благодаря постоянству сопротивлений измерительного и регулировочного термометров, не изменяющих своей температуры. Это позволяет производить определения теплоты адсорбции с большей точностью. При обычной работе число опытов ограничивается рабочим интервалом температуры калориметра (обычно 1—2°), пользуясь же новым методом, можно снять практически всю адсорбционную или десорбционную ветвь изотермы, не останавливая калориметра.

Изотермы адсорбции. На рис. 1 приведена изотерма адсорбции паров бензола на широкопористом силикагеле. Она имеет S-образную форму с круто поднимающейся обширной областью капиллярноконденсационного гистерезиса. Гистерез начинается почти от относительного давления $p/p_s = 0{,}2$. Это хорошо видно из верхней части рисунка. На рис. 1 стрелками обозначены десорбционные опыты, начатые с промежуточных величин p/p_s от адсорбционной ветви. Как видно из

рисунка, в области p/p_s от 0 до 0,55 изотерма практически обратима. О[днако] наличие гистерезиса в области p/p_s от 0,2 до 0,55 в случае десорбц[ии] от относительных давлений, больших чем 0,55, свидетельствует о прот[е]кании двух стадий капиллярной конденсации: сначала обратимой в кли[нo]видных порах, представляющих зазоры у мест контактов первичн[ых] глобулярных частиц силикагеля, а затем не обратимой — при скачкоо[б]разном заполнении их горл и более широких частей [12, 13].

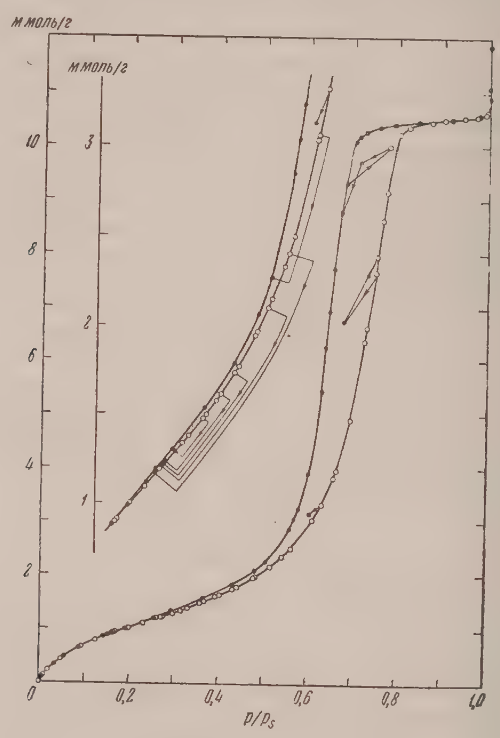


Рис. 1. Изотерма адсорбции паров бензола на широкопористом силикагеле. Слева приведен участок изотермы в более крупном масштабе по оси ординат (ось абсцисс общая). Здесь и далее черные точки — десорбция

На рис. 2 приведена изотерма адсорбции паров бензола на тонкопо[ристом] силикагеле № 8. В отличие от изотерм адсорбции гексана и геп[тана] на том же образце изотерма адсорбции бензола имеет здесь отчет[ливый], хотя и небольшой, гистерезис. Нижний предел гистерезиса лежи[т] между величинами p/p_s 0,15 и 0,20, верхний предел — менее определен[ный].

Т е п л о т ы   а д с о р б ц и и. На рис. 3 представлены диффере[н]циальные теплоты адсорбции паров бензола на широкопористом сили[ка]геле КСК-2. При заполнении первых 25% поверхности силикагеля на[б]людается резкое падение теплоты, объясняющееся, как и в случае адсорб[ции] алканов [6, 7] неоднородностью поверхности. Дальнейшее падени[е] теплоты до $a \cong a_m$ происходит линейно. Вблизи $a = a_m$ происходи[т] легкий излом этой прямой. Теплота капиллярной конденсации, медлен[но] снижаясь в области подъема гистерезисной петли, проходит чере[з] резкий максимум при завершении сорбции, после чего падает до скрыто[й] теплоты конденсации пара L.

На рис. 4 представлены дифференциальные теплоты адсорбции бензол[а] на тонкопористом силикагеле № 8. Падение теплоты здесь постепенн[о]

...едляется вплоть до области гистерезиса. При завершении сорб... теплота и здесь проходит через максимум, но в более обширной ...асти величин a и p/p_s, что по...лило исследовать подробнее его ...жную форму.

Сравнение теплот адсорбции ...обоих силикагелях при одина...вых p/p_s показывает, что тепло... адсорбции на тонкопористом ...разце значительно больше. Это ...зывается увеличением энергии ...полярных ван-дер-ваальсовых ...имодействий в тонких порах ...ликагеля [6, 7, 14].

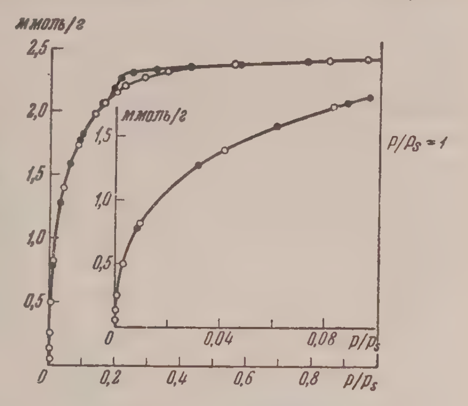


Рис. 2. Изотерма адсорбции паров бензола на тонкопористом силикагеле № 8. Справа приведен участок изотермы в более крупном масштабе лишь по оси абсцисс

Обсуждение результатов

Адсорбционное равновесие. Абсолютная изотер... адсорбции паров бензола ($\alpha = a/s$ ... *моль/м²*) на широкопористом си...кагеле близка к полученным в работах [12, 14, 15]. На тонкопористом ...ликагеле в начальной области она проходит значительно круче в соответ...ствии с увеличением теплоты адсорбции в тонких порах. Аналогичное ...кажение изотермы адсорбции паров бензола при сужении пор силика...геля было показано в [12, 14, 16].

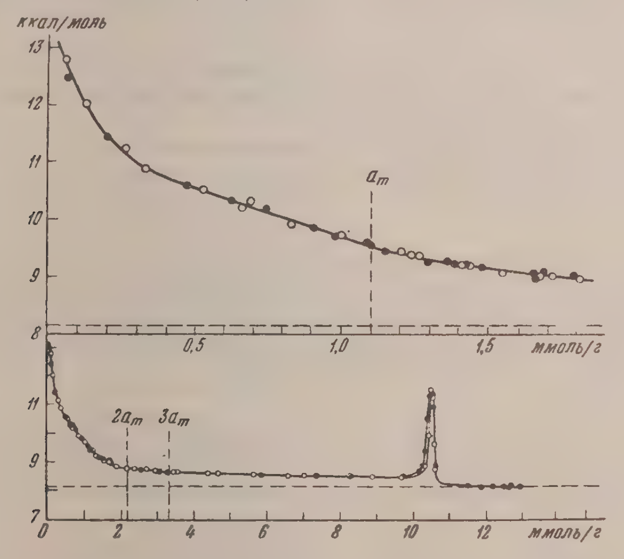


Рис. 3. Дифференциальные теплоты адсорбции паров бензола на широкопористом силикагеле КСК-2. Наверху приведен начальный участок кривой в более крупном масштабе. Вертикальные пунктиры (a_m, $2a_m$, $3a_m$) соответствуют заполнению первого и последующих слоев. Здесь далее горизонтальные пунктиры — теплота конденсации L

Изотерма на широкопористом силикагеле подчиняется уравнению ...ЭТ в интервале p/p_s от 0,05 до 0,45 с константами $a_m = 1{,}085$ ...*моль/г* и $C = 11{,}4$.

Изотерма адсорбции паров бензола и на тонкопористом образце также ...дчиняется уравнению БЭТ, но в более узком интервале p/p_s (от 0,03

до 0,15) и со значительно большей «энергетической» константой $C =$ Если пренебречь возможным эффектом ультрапористости для бензола условно принять величину $s = 520$ *м²/г*, определенную по адсорбц азота, то получается $\omega_0 = 45$ Å².

Уравнение Лэнгмюра, благодаря неоднородности поверхности, н применимо для адсорбции бензола на широкопористом образце. В случ же тонкопористого образца, наоборот, на всем интервале p/p_s от 0 до адсорбционные точки в координатах уравнения Лэнгмюра хорошо уклад: ваются на прямую, однако расчет «емкости монослоя» a_m из этой прям дает 2,53 *ммоль/г*, в то время как максимальная величина адсорбции при $p/p_s = 1$, соответствующ заполнению всего объема пор эт го силикагеля, составляют лиш 2,43 *ммоль/г*. Сопоставление эт величин, а также показанное рис. 4 падение теплоты адсорбци в этой области показывает, ч здесь мы имеем дело лишь с фо мальным выполнением уравнени Лэнгмюра, и его константа a_m имеет смысла «емкости монослоя

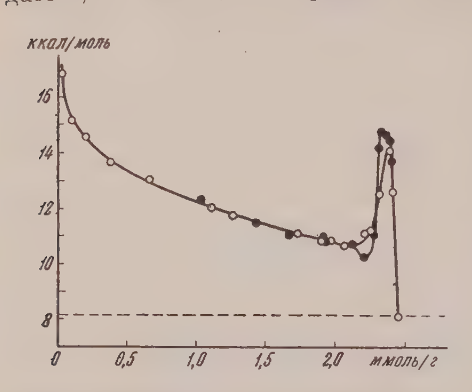


Рис. 4. Дифференциальные теплоты адсорбции паров бензола на тонкопористом силикагеле

Термодинамически характеристики. Изм ренные величины адсорбции теплот адсорбции позволили ра считать изменения свободной эне гии, полной энергии и энтропии а сорбции паров бензола на широк пористом силикагеле. В табл. 1 приведены соответствующие дифф ренциальные молярные величины при стандартном состоянии, т. е. пр степени заполнения поверхности $\theta = 0,5$.

Из табл. 1 видно, что в случае силикагеля для бензола стандартна величина Q_a^0 на 1,57 *ккал/моль* больше, чем для гексана; разность вел

Таблица 1

Стандартные величины дифференциальной теплоты адсорбции $Q_a{}^0$, дифференциально полной энергии ΔU^0, дифференциальной свободной энергии $\Delta\mu^0$, дифференциально энтропии ΔS^0 и величины среднего изменения молярной энтропии при адсорбци монослоя ΔS_m для систем бензол — силикагель и *н*-гексан — силикагель. Дл сравнения приведены эти величины для систем бензол — и *н*-гексан — графитированная сажа [1—2]

Адсорбент	Углеводород	Q_a^0, ккал/моль	ΔU^0, ккал/моль	$\Delta\mu_0$, ккал/моль	ΔS^0, кал/моль град	ΔS_m кал/моль гра
Силикагель	*н*-Гексан	8,83	—1,23	—1,05	—0,6	—0,40
	Бензол	10,40	—2,27	—1,50	—2,6	—2,3
Графитированная сажа	*н*-Гексан	12,1	—4,5	—3,65	—2,9	—2,6
	Бензол	10,0	—1,85	—2,40	+1,9	+1,6

чин — ΔU^0 (чистых теплот адсорбции $Q_a^0 - L$) также весьма велика: 1,0 *ккал/моль*. В том же направлении изменяется и величина свободной энер гии $\Delta\mu^0$. Это приводит к значительно более выпуклой изотерме адсорбци бензола на силикагеле по сравнению с гексаном.

В работе [8] мы показали, что эта разница теплот адсорбции бензола гексана уменьшается при дегидратации поверхности кремнезема. Повы

...ная теплота адсорбции бензола на силикагеле с гидратированной по...ехностью связана с наложением на энергию неполярных ван-дер-вааль...сых взаимодействий дополнительной энергии образования молекуляр... π-комплексов бензола с гидроксилами кремнекислоты [8, 14, 17]. ...разование этих связей подобно образованию других водородных связей. ...отношение величин ω_0 для бензола и гидроксила [11] показывают, что ...лекула бензола, адсорбируясь на гидратированной поверхности крем...зема, близка к четырем гидро...силам. Частично протонизированные ...дороды этих гидроксилов оказы...ют достаточно мощное воздействие ... облака π-электронов ароматиче...ого ядра. Какова здесь относитель...я роль электростатической поля...ризации и более тесного взаимодей...ствия донорно-акцепторного типа, в ...стоящее время сказать трудно (см. ...скуссии в [17,18]). Исследования ... Н. Теренина и его сотрудников ...казывают, что при адсорбции па...ов бензола на пористых стеклах ...роисходит значительное смещение ...лосы поглощения гидроксила в ...фракрасной области [18].

...Из табл. 1 видно также, что уве...личение прочности связи с силикаге...лем при переходе от гексана к бензо...лу приводит к резкому падению энт...ропии, т. е. к значительно большей по...тере свободы движения в случае ад...сорбции молекул бензола.

Рис. 5. Дифференциальные теплоты адсорбции паров *н*-гексана (наверху) и бензола (внизу): *1* — на графитированной саже и *2* — на широкопористом силикагеле

На рис. 5 и в табл. 1 сопоставле...ны дифференциальные теплоты ...сорбции паров бензола и гексана [7] ...а широкопористом силикагеле и на ...афитированной саже [1, 2]. Графитированная поверхность не несет на ...бе каких-либо полярных групп, поэтому энергия адсорбции углево...дородов на ней является энергией неполярных ван-дер-ваальсовых сил ...итяжения и короткодействующих сил отталкивания. Расчет этой энергии ...л величины, совпадающие с теплотами адсорбции [1—4].

Адсорбция гексана на силикагеле сопровождается меньшим выделе...ем тепла по той причине, что более рыхлое расположение силовых ...нтров частиц скелета силикагеля на поверхности и в объеме, чем в ...шетке графита (особенно в его базисной плоскости), приводит к зна...тельно меньшей энергии дисперсионного взаимодействия.

Теплоты адсорбции бензола на силикагеле примерно до $\theta = 0{,}5$ лежат ...ше теплот адсорбции на саже. При дальнейшем заполнении поверхно...тей кривые дифференциальных теплот адсорбции бензола на этих ад...сорбентах пересекаются и выше лежат теплоты адсорбции на саже.

Уменьшение энергии адсорбции бензола по сравнению с гексаном на ...афите связано с меньшей величиной его поляризуемости, определяю...щей в значительной мере энергию неполярных ван-дер-ваальсовых вза...имодействий бензола и гексана с графитом [1—4]. Увеличение же энер...гии адсорбции бензола по сравнению с гексаном на силикагеле связано, ...ак мы видели, с образованием π-комплексов. Роль обычного индукцион...ного эффекта здесь мала, так как теплота адсорбции гексана мало зави...ит от степени гидратации поверхности кремнезема [8].

На рис. 6 приведены соответствующие кривые зависимости дифферен-

циальных энтропий от абсолютных величин адсорбции α. Дифференциальные энтропии адсорбции гексана на силикагеле и графите при малых степенях заполнений начинаются с положительных величин, т. е. в разреженных слоях возможна относительно бо́льшая подвижность адсорбированных молекул гексана по сравнению с жидкостью. По мере заполнения поверхности дифференциальные энтропии переходят в область отрицательных значений и проходят через минимум вблизи завершения монослоя. Для графита этот минимум значительно ниже, чем для силикагеля. Следовательно, при завершении монослоя подвижность молекул гексана на графите значительно меньше, чем на силикагеле.

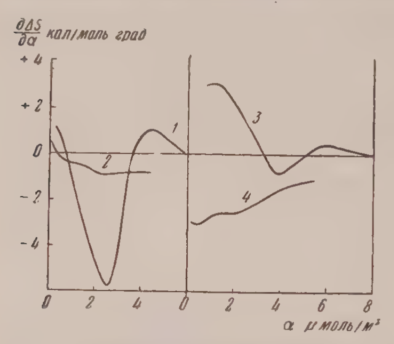


Рис. 6. Дифференциальные энтропии адсорбции паров: *1,2* — *н*-гексана и *3,4* — бензола на графитированной саже (1,3) и широкопористом силикагеле (2,4)

Дифференциальные энтропии адсорбции бензола представляют противоположную картину. Бензол на графите в большей части области монослоя находится в более подвижном состоянии, чем в жидкости, а для меньших покрытий, естественно, эта подвижность значительно больше. Бензол на силикагеле, наоборот, при малых заполнениях имеет меньшую относительную подвижность, с ростом заполнения она растет, все время оставаясь, однако, меньшей подвижности в жидком состоянии. Низкие значения дифференциальной энтропии адсорбции бензола на силикагеле можно объяснить преимущественно адсорбцией бензола на гидроксилах поверхности силикагеля, прочно удерживающих молекулы бензола и в значительной мере затормаживающих их вращательное движение. На поверхности же графита такого рода специфических якорных центров нет, и молекула бензола более свободно может на ней двигаться.

В стандартном состоянии при $\theta = 0{,}5$ дифференциальная теплота адсорбции бензола на силикагеле выше, чем на графите на 0,4 *ккал/моль*, а работа адсорбции, наоборот, больше на графите на 0,9 *ккал/моль*. Это является ярким примером влияния на адсорбционное равновесие, определяемое изменением свободной энергии, не только теплоты адсорбции, но и энтропийного члена, т. е. состояния адсорбционной пленки (см. [1]).

Капиллярная конденсация. Как было показано в предыдущих работах [6, 7], дифференциальные теплоты капиллярной конденсации паров *н*-алканов на широкопористом силикагеле лежат на 0,3—0,4 *ккал/моль* выше скрытой теплоты конденсации, а завершение сорбции на обоих образцах силикагелей сопровождается резким максимумом теплоты. Аналогичные явления были обнаружены и при адсорбции паров бензола на тех же адсорбентах (рис. 3 и 4).

В области капиллярной конденсации по мере заполнения пор жидкостью происходит сокращение величины поверхности адсорбционной пленки s'. Из общего термодинамического уравнения капиллярной конденсации [19, 20] было получено приближенное выражение для расчета адсорбционной пленки s' по изотерме адсорбции.

Приближенная формула для расчета s' из теплоты капиллярной конденсации имеет вид [20]

$$s' = \frac{\int_{a_h}^{a_s} (Q_a - L)\, da}{\varepsilon_0}, \quad (\ldots)$$

где ε_0 — полная поверхностная энергия жидкого адсорбата; a_h и a_s — величины адсорбции у начала и конца капиллярной конденсации.

В табл . 2 приведены величины s' для силикагеля КСК-2, вы-иленные из изотерм адсорбции и теплот адсорбции паров гек-аа и гептана [7] и паров бензола. Величины, определенные по теплоте, лучше совпадают с поверхностью скелета адсорбента.

Таблица 2

Эличины поверхности адсорбцион-ю пленки, вычисленные из работы сорбции s'_A и теплоты адсорбции s' в области капиллярной конден-зии на широкопористом силикагеле верхность его скелета $s = 320$ $м^2/г$

Углеводороды	s'_A, $м^2/г$	s'_Q, $м^2/г$
ксан	370	334
тан	370	342
изол	360	328

Теплота смачивания. Интегрированием кривых чистых теплот адсорбции, рис. 3 и 4, можно получить величины теплот смачивания силикагелей бензолом. В отличие от адсорбции на непористых адсорбентах [21], энергия исчезновения адсорбционной пленки включается здесь в интеграл в области капиллярной конденсации.

Теплота смачивания широкопористого силикагеля с гидратированной поверхностью бензолом равна 107 *эрг/см²* и в 1,6 раз больше, чем теплота смачивания *н*-алканами [7]. Работа смачивания бензолом составляет 61 *эрг/см²*, а энтропия смачивания — 0,157 *эрг/град·см²*.

Теплота смачивания бензолом тонкопористого силикагеля равна 82 эг/см². Теплота смачивания бензолом уменьшается при сужении пор за ет сокращения общего объема р.

Максимумы теплот ри завершении капиллярной конденсации. Заполняющая внутнние поры адсорбента в кон гистерезиса жидкость растята вогнутыми менисками в тьях пор, выходящих на порхность зерен. Повышение вления пара до насыщения иводит к резкому уменьшению ивизны этих менисков, т. е. к катию жидкости, сопровождаему выделением тепла этого катия. При десорбции (еще до ачала опорожнения внутренних ор) в устьях наружных пор ениски прогибаются, жидкость оответственно растягивается и епло поглощается [6, 7, 9].

На рис. 7 сопоставлены изотермы адсорбции и теплоты дсорбции паров бензола на шиокопористом силикагеле в функии p/p_s. Для наглядности обе ривые в отдельных местах соедиены вертикальными пунктирами. Максимумы теплот адсорбции десорбции соответствуют серединам соответствующих почти горизонтальных участков изотермы дсорбции и десорбции в области насыщения. Гистерезис кривой теплоты ростирается дальше, примерно до $p/p_s = 0{,}95$, чем это удалось обнаружить на изотерме адсорбции.

Рис. 7. Изотермы величин адсорбции (внизу) и теплоты адсорбции (наверху) в зависимости от относительного давления паров бензола для широкопористого силикагеля. Кружки с крестиками внутри — адсорбция с десорбционной ветви

При проведении адсорбции после прохождения десорбционной ветв на почти горизонтальном ее участке соответствующие величины тепл адсорбции ложатся на десорбционную ветвь, что указывает на обрат мость десорбционной ветви на этом участке изотермы: в этой област десорбционной ветви происходит лишь обратимый прогиб менисков жи кости в устьях пор, выходящих на внешнюю поверхность адсорбента. Оп рожнение внутренних пор происходит при резком повороте десорбцио ной изотермы вниз.

Из термодинамических соображений следует, что площади под кривы ми теплот адсорбции и десорбции в функции величин адсорбции a (но в функции p/p_s) должны быть одинаковыми. В случае тонкопористог силикагеля (рис. 4) это удалось обнаружить.

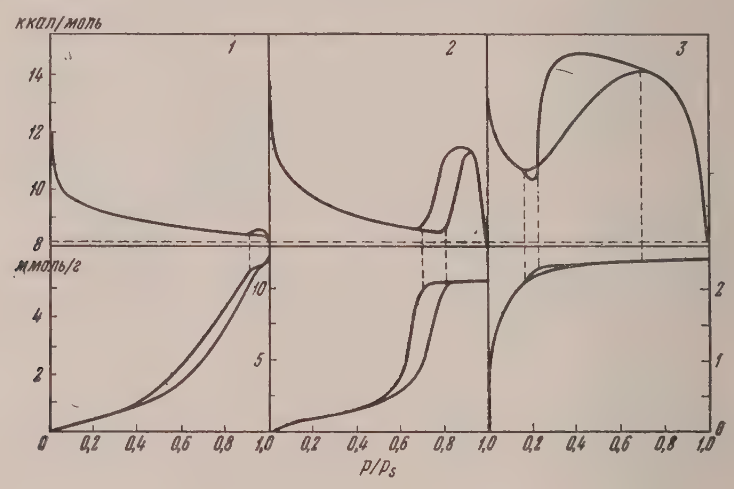


Рис. 8. Сопоставление дифференциальных теплот и изотерм адсорбции паров бензола: *1* на неоднороднопористом; *2* — однородноширокопористом и *3* — однороднотонкопористом силикагелях

На рис. 8 сопоставлены изотермы адсорбции и теплоты адсорбци бензола на пористых кремнеземах трех структурных типов [22]*. Лева часть рисунка относится к неоднороднопористому адсорбенту [8]. Здес при завершении сорбции максимум теплоты адсорбции выражен очен слабо благодаря размытому характеру распределения пор по размерам Средняя часть рисунка относится к однороднопшрокопористому адсорбент (силикагель КСК-2). Здесь распределение пор очень узкое, изотерма кру то загибается к оси $p/p_s = 1$; для таких адсорбентов максимум теплоть при завершении сорбции обязателен и выражен очень ярко. Правая част рисунка относится к однороднотонкопористому адсорбенту, где послед ний этап — сжатие жидкости в порах — особенно отчетливо выступае благодаря тому, что тонкие поры внутри зерен заполняются при боле низких p/p_s и жидкость в них растянута менисками в устьях пор, име ющими при этих более низких p/p_s бо́льшую кривизну. Все эти исследован ные нами случаи максимумов теплот у завершения сорбции бензола сили кагелями разной пористости показывают, что последний этап сорбции паров пористыми телами связан со сжатием жидкости в порах при ад сорбции и с растяжением ее при десорбции, т. е. протекает исключительн по капиллярно-конденсационному механизму.

* На непористых адсорбентах максимума вблизи $p/p_s = 1$ не должно быть, что подтверждается в случае адсорбции паров гексана на саже, в отличие от адсорбции на активном угле, где имеется резко выраженный максимум [5,23].

Выводы

1. В калориметре с постоянным теплообменом изотермическим компен-онным методом измерены дифференциальные теплоты адсорбции па- бензола на широко-и тонкопористом силикагелях. Определены стан-ные величины теплот адсорбции и другие термодинамические харак-стики.

2. Теплота адсорбции паров бензола при заполнении монослоя на си-агеле больше теплоты адсорбции гексана за счет наложения на энер- дисперсионных взаимодействий энергии образования π-комплексов матического ядра с гидроксилами кремнекислоты. Энтропия адсорб- бензола на силикагеле, в отличие от адсорбции на графите, в широ- области мономолекулярного заполнения отрицательна, движение мо-улы бензола на гидратированной поверхности силикагеля за-можено.

3. В капиллярно-конденсационной области измерения теплоты ад-бции позволяют определить величину исчезающей при заполнении поверхности адсорбционной пленки и величину теплоты смачивания.

4. Капиллярная конденсация в однороднопористых силикагелях за-шается резким максимумом на кривых теплот адсорбции и десорбции. максимумы связаны со сжатием (при адсорбции) и с растяжением (при орбции) жидкости, заполняющей внутренние поры зерен силикагелей.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
29.XII.1956

ЛИТЕРАТУРА

Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев и И. А. Лыгина, Журн. физ. химии, 30, 2106, 1956.
Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Изв. АН СССР, ОХН, 1304, 1956; 1021, 1957.
Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев, ДАН, 112, 673, 1957.
Н. Н. Авгуль, А. А. Исирикян, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Д. П. Пошкус. Изв. АН СССР, ОХН, 1314, 1957.
Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев, Г. Г. Муттик и И. А. Лыгина, Журн. физ. химии, 31, 1111, 1957.
А. А. Исирикян, А. В. Киселев, ДАН, 110, 1009, 1956.
А. А. Исирикян и А. В. Киселев, Журн. физ. химии, 31, 2127, 1957.
А. А. Исирикян, А. В. Киселев, ДАН, 115, 343, 1957.
А. А. Исирикян, Сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел», 2, Изд-во АН СССР, 1958.
G. Beggerow u. P. Harteck, Zs. Phys. Chem., 193, 265, 1944.
Л Д. Белякова, О. М. Джигит и А. В. Киселев, Журн. физ. химии 31, 1577, 1957.
А. В. Киселев, Сб. Труды Комиссии по аналитической химии, 6, стр. 46—76, Изд-во АН СССР, 1955.
А. В. Киселев, ДАН, 98, 427, 1954.
А. В. Киселев, Усп. химии, 25, 705, 1956.
Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, В. П. Древинг, М. В. Гурьев, А. В. Киселев, О. А. Лихачева, ДАН, 77, 77, 1951.
М. М. Дубинин, А. Г. Зуев, ДАН, 69, 209, 1949.
А. В. Киселев, ДАН, 106, 1040, 1956; Сб. «Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции», стр. 90, Изд-во МГУ, 1957.
А. Н. Теренин, Сб. «Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции», стр. 206, Изд-во МГУ, 1957.
А. В. Киселев, Усп. химии, 14, 367, 1945.
А. В. Киселев, Сб. работ по физической химии, стр. 205, Изд-во АН СССР, 1948.
А. В. Киселев, Журн. физ. химии, 20, 239, 1946; Усп. химии, 15, 456, 1946.
А. В Киселев, Журн. физ. химии, 23, 452, 1949.
Н. Н. Авгуль, Сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел», 2, Изд-во АН СССР, 1958.

THE HEATS OF ADSORPTION OF BENZENE VAPORS ON SILICA GELS

A. A. Isirikyan* and *A. V. Kiselev (Moscow)

S u m m a r y

The differential heats of adsorption of benzene vapor on silica gels of wide and fine pores have been measured by an isothermal compensation method in a calorime with constant heat exchange, and the standard values for the heats of adsorption a other thermodynamic properties have been determined.

The heats of adsorption of benzene vapor on filling the monolayer on silica gel larger than those of hexane due to superposition of the energy of formation of π co plexes between the aromatic nucleus and the hydroxyls of silicic acid on the energy dispersion interaction.

In contrast with adsorption on graphite the entropy of adsorption of benzene on lica gel is negative over a wide range of monomolecular coverage, the movement of t benzene molecules on the hydrated silica gel surface being retarded.

In the region of capillary condensation the heats of adsorption make possible det mination of the area of the surface film formed in the pores at the beginning of cond sation.

In the case of silica gel with wide pores the surface area of the film is close to th of the silica gel skeleton.

Capillary condensation in silica gels of uniform pore size ends in an abrupt maximu on the curves for the heats of adsorption and desorption. The maxima are associat with a compression (on adsorption) and an expansion (on desorption) of the liqu film filling the inner pores of the silica gel particles.

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

ОВЫЙ СПОСОБ ИЗМЕРЕНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННОЙ ЕМКОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ДВОЙНОГО СЛОЯ

Н. П. Гнусин

Из существующих методов раздельного измерения поляризационной емкости ляризационного сопротивления в настоящее время используется преимущественно овая схема, примененная впервые Крюгером [1] и позже значительно усовершенванная рядом советских исследователей [2, 3]. Мостовая схема имеет серьезные нципиальные недостатки, которые препятствуют изучению сопротивления двой- слоя в ряде электрохимических процессов и явлений. Подавляющее большин- проведенных измерений емкости ного слоя относится к системам, ставляющим собой идеально ризуемые электроды, т. е. элек- ды, у которых постоянный поизующий ток тратится только на енение потенциала электрода, на электрохимический процесс. же электрохимические системы, которыми обычно имеет дело ктика и в которых ток расхотся на процесс электролиза, с точки зрения, до сих пор остая почти не исследованными, хотя ытки изучения таких систем и и предприняты неоднократно 5, 6].

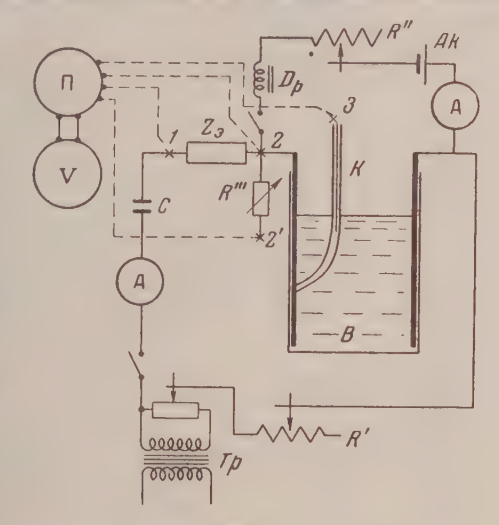


Рис. 1

Результаты измерений, получаиеся при использовании мостовой мы, включают в себя, кроме исых составляющих, сопротивле- двойного слоя исследуемого ктрода также сопротивление ктролита ячейки и сопротивление йного слоя второго электрода. леднее при этом необходимо или возможности устранить, или тветствующим образом учесть. целью устранения влияния поляризационной емкости и поляризационного сотивления второго электрода на конечные результаты прибегают к введению в ячей- третьего вспомогательного электрода. Этот электрод обычно делается из платированной платины, имеющей малое омическое и емкостное сопротивление в двойном е. Чтобы уменьшить влияние омического сопротивления электролита, используют центрированные растворы электролитов и стремятся сблизить между собой элекды, через которые проходит ток. Попытки учесть указанные сопротивления введеем соответствующих поправок не всегда дают должные результаты. Нали- третьего электрода в ячейке ведет к нарушению равномерности электрикого поля и вследствие этого вызывает так называемую «депрессию» емкости частотой, ведущую к искажению результатов измерений [7]. Кроме этого, при проводстве измерения по мостовой схеме тратится значительное время на уравновевание мостов, что иногда затрудняет изучение систем, изменяющих строение двойго слоя во времени.

Разработанный нами способ раздельного измерения поляризационной емкости поляризационного сопротивления основан на построении треугольника сопротивлей для последовательно включенных в цепь переменного тока сопротивления двойго слоя и эталонного сопротивления.

Исследуемая ячейка (рис. 1) состоит из прямоугольной ванны *B*, у двух противоложных стенок которой расположены катод и анод. Расположение электродов и

форма ванны обеспечивают равномерное распределение как постоянного тока, и
щего на процесс, так и переменного тока, необходимого для измерения.

Вплотную к исследуемому электроду прижимается носик капилляра K. В кап
ляр вставляется платиновая проволочка до соприкосновения с электролитом. По
довательно с ячейкой в цепь переменного тока включены эталонное сопротивление
амперметр A, источник тока T_p, регулирующее сопротивление R' и конденсатор

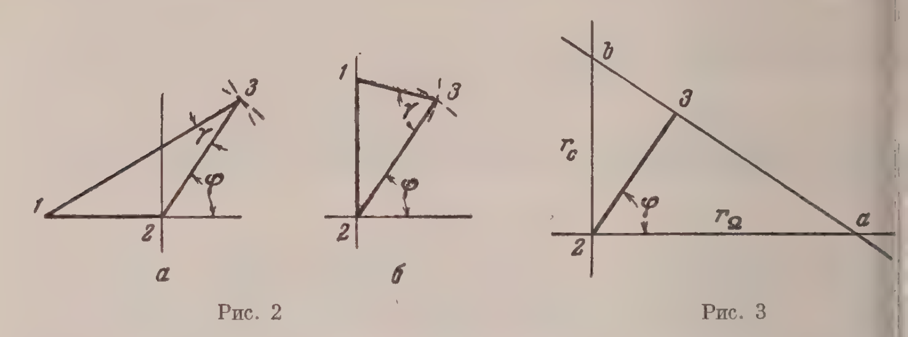


Рис. 2

Рис. 3

Цепь постоянного тока состоит из аккумулятора Ak, регулировочного реостата
дросселя Dp и амперметра A'. Дроссель и конденсатор служат для разделения це
переменного и постоянного токов.

Процесс измерения состоит в фиксации напряжения переменного тока меж
контактами 1—2 2—3 и 1—3. Измерение может быть проведено при помощи при
ров с высоким внутренним сопротивлением: лампов
вольтметром, осциллографом и др.

При измерении падения напряжения на эталонн
сопротивлении в случаях, когда внутреннее сопротив
ние измерительного прибора не очень велико
сравнению с сопротивлением участка измерительн
цепи, включающей капилляр K, предусмотрено испо
зование компенсирующего сопротивления R'''. После
нее по величине должно быть равным сопротивлен
между точками 2 и 3.

Контакты 1—2 и 2—3 посредством переключателя
соединены с измерительным прибором.

В качестве эталонного сопротивления можно испо
зовать активное, или индуктивное, или активно-инду
тивное сопротивление.

Обработка результатов измерения производит
графическим способом в предположении, что в экви
лентной электроду электрической схеме емкость дво
ного слоя и омическое сопротивление соединены меж
собою параллельно. Для этого необходимо построи
треугольник сопротивлений. Примеры построения тр
угольника сопротивлений для случаев, когда в качест
эталонного сопротивления используется омическое (а),
индуктивное (б), представлены на рис. 2. Критерием выбо
рода эталонного сопротивления является условие пол
чения наибольшего угла пересечения прямой 2—3 с кр
вой 1—3 (угол γ). С величиной этого угла связа
точность нахождения точки 3. После отыскания точки
построением треугольника можно измерить угол сдвига фаз φ и использовать е
для расчета емкостного и омического сопротивления по следующим формулам:

C, μF/cm²

Рис. 4

$$r_\Omega = \frac{Z}{\cos\varphi} \text{ и } r_c = \frac{Z}{\sin\varphi},$$

где r_Ω и r_c — искомые сопротивления, а Z — кажущееся сопротивление двойного сл
Чтобы эту задачу решить графически, необходимо из точки 3 провести перпендикул
к прямой 2—3 до пересечения с осями 2—б и 2—а (рис. 3) Отрезки, отсекаемые
указанных осях, будут отвечать искомым сопротивлениям. Величина емкости в
числяется по формуле:

$$C = \frac{10^{-6}}{2\pi n \cdot r_c}.$$

С целью экспериментального подтверждения правильности разработанной нами тодики приводятся результаты некоторых измерений. На рис. 4 представлена исимость емкости двойного слоя от потенциала для ртутного электрода в $3N$ KCl добавкой гептилового спирта. В данном опыте была применена специальная ячейка, структивно приспособленная к жидкому электроду ртути.

По своей форме данная кривая полностью совпадает с подобного рода кривыми, лученными в аналогичных условиях при измерении при помощи мостовой схемы Значение минимальной величины емкости в $4\mu F/см$ и величины потенциала пика орбции около 1,2 V дают также и количественное совпадение с литературными данми. Отличие полученного нами значения емкости на втором горизонтальном участке 8 $\mu F/см^2$ от приводимого в литературе 20 $\mu F/см^2$ связано, по-видимому, с некоторыми решностями, имеющими место в нашем опыте.

Резюмируя все сказанное о методе, отметим его основные преимущества перед мовой схемой. Измеряемые величины не включают в себя ни омическое сопротивние электролита, ни сопротивление двойного слоя второго электрода. Простота ничеcкого выполнения схемы и простота производства измерений, отсутствие необходимти вводить в ячейку третий вспомогательный электрод позволит вести изучение ляризационной емкости и поляризационного сопротивления во время протекания сах разнообразных электрохимических процессов. Малое время, затрачиваемое на отльное измерение при использовании переключателя, позволяет производить исследание электродов, у которых строение двойного слоя меняется во времени. Возможть применения прямоугольной ванны исключает всякие искажения результатов мерения, связанные с конструктивным несовершенством ячейки. Наконец, использ простую замену одних эталонных сопротивлений другими, можно производить мерения в неограниченно широком диапазоне емкостей и сопротивлений.

Институт инженеров
транспорта
Минск

Поступила
19.XII.1956

ЛИТЕРАТУРА

Krüger, Zs. phys. Chem. 45, 1, 1903.
П. И. Долин и Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 14, 886, 1940.
В. И. Мелик-Гайказян, П. И. Долин, Тр. Ин-та физ. химии АН СССР, 1, 115, 1950.
Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 22, 683, 1948.
G. Falk, E. Lange, Zs. Elektrochem., 54, 132, 1950.
D. C. Grahme, Journ. Electrochim., 99, 370 c. 1952.
D. C. Grahme, Journ. Amer. Chem. Soc. 68, 301, 1946.
В. И. Мелик-Гайказян, Журн. физ. химии, 28, 560, 1952.

A NEW METHOD OF MEASURING THE POLARIZATION CAPACITY AND POLARISATION RESISTANCE OF THE DOUBLE LAYER

N. P. Gnusin *(Gomel)*

Summary

The present methods of measuring the capacitance and ohmic components of the ouble layer are predominantly based on the use of a bridge circuit. In addition to lefinite advantages the application of a bridge circuit to electrochemical systems has number of drawbacks. Among them for instance is the fact that in the value of the measured resistance of the electrode double layer under investigation is included the value or a second electrode, distorting the results. The presence of a third auxiliary elecrode in the system leads to a disruption in the uniform distribution of current and ence to a lowering of the capacity with increasing frequencies. The scheme for measuring the polarization capacitance and polarization resistance of the double layer described in this paper is based on the construction of a resistance triangle for the series connection of a standard resistance and the resistance of the double layer. With this procedure the above mentioned shortcomings are eliminated.

ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА В ПРЕДЕЛА 0,1—10 *мм* рт. ст.

С. И. Скляренко, Б. И. Маркин и Ю. У. Самсон

Целью настоящего исследования была разработка метода измерения давления н сыщенных паров в интервале от 0,1 до 10 *мм* рт. ст. Такая задача возникла в свя с тем, что существующие для этого интервала давлений методы либо не дают дост точной точности измерений, либо требуют весьма длительной подготовки к пров дению опыта. Например, один из наиболее часто применяемых методов — метод унос при малых давлениях насыщенного пара обычно приводит к значительным ошибка

Кроме увеличения точности измерения и значительного ускорения опыта жел тельно было максимально сократить количество вещества, необходимого для пров дения опыта, так как, во-первых, ряд веществ трудно получить в больших количества а, во-вторых, работа с большими количествами веществ при низких давлениях час вызывает большие неудобства.

После тщательного анализа применявшихся ранее методов внимание было ост новлено на статическом методе, суть которого заключается в следующем: исследуем вещество испаряется в предварительно эвакуированном замкнутом пространстве д достижения равновесного давления, которое измеряется манометром. Поскольку исп туемые вещества могут быть химически весьма активными, был применен мембранны манометр [1—3], изготовленный целиком из стекла и дающий вполне достаточную то ность в вышеупомянутом интервале давлений.

Конструкция установки и техника работы. Установка (рис. состоит из вакуумной, испарительной и измерительной систем. Вакуумная система обычного типа [3], поэтому на рис. 1 она не показана. Испарительная систем служит для создания равновесного давления насыщенного пара в предварительн эвакуированном замкнутом объеме при фиксированной температуре. Давление со дается в испарительном цилиндре *1*, который соединен с внутренней полостью мембра ного манометра *12* и с вакуумной системой (через кран *3* и ловушку *4*, охлаждаему жидким азотом). Испарительный цилиндр вместе с мембранным манометром пом щены в кожух *7*, через который протекает жидкость из термостата ТС-15 (*11*). Темп ратура контролируется термометром *8*. Кран *3* во избежание конденсации паров до жен быть помещен как можно ближе к кожуху. Так как припайка крана с соблюд нием этого требования оказалась невозможной вследствие растрескивания стекл кран был соединен с испарительным цилиндром при помощи шлифа *9* с сухим рту ным затвором. Колокол мембранного манометра *10*, закрытый спереди плоско-п раллельным стеклом *13*, через кран *14* соединен с измерительной системой и через кра *15* и капилляр с зажимом *16* — с атмосферой.

Измерительная система может использоваться двояко, так как мембранный ман метр может применяться как для непосредственного отсчета, так и в качестве нул инструмента. В первом случае измерительная система используется для предвар тельной калибровки мембранного манометра. Калибровка должна быть проведена пр всех температурах, которые предполагается создавать в испарительном цилиндр так как величина отклонения светового зайчика зависит от температуры, при которо работает мембрана. Во втором случае измерительная система служит для измерени уравновешивающего давления воздуха в колоколе мембранного манометра. В качест измерительного манометра был выбран манометр Мак Леода [3—5]. В связи с тем, чт для достижения достаточной точности измерений в интервале давлений 0,1—10 *м* рт. ст. необходим капилляр длиной не менее 400 *мм*, что снижает прочность манометра применялся манометр с двумя баллонами и, соответственно, двумя капиллярами п 200 *мм* каждый. Объемы баллонов соответственно были равны: 26,9 и 7,83 *см*³. Оди из баллонов *17* служил для измерения давлений 0,1—3 *мм* рт. ст., а другой *18* для измерения давлений 0,1—3 *мм* рт. ст.

Обычно при измерениях манометром Мак-Леода пользуются следующей расче ной формулой:

$$P = h^2 K,$$ (

где P — измеряемое давление, h — высота уравновешивающего столбика рту K — константа прибора.

Константа K определяется объемом манометра V и сечением капилляра

$$K = \frac{S}{V}.$$

Эта расчетная формула $K = S / V$ выведена при том допущении, что измеряемые ления P существенно малы по сравнению с h. В нашем случае этого нет. Поэтому сто (1), как легко показать, должна применяться следующая расчетная формула:

$$P = \frac{h^2}{K' - h}, \tag{2}$$

 $K' = V/S$.

Расчетные константы манометра оказались равными: для большого баллона $= 14\,442$ *мм*, для малого баллона $K'_2 = 3846$ *мм*.

Так как давление измеряется в замкнутом объеме, то при подъеме ртути в маноре давление в системе будет возрастать, что скажется на результатах измерения. избежание этого, был применен компенсатор, представляющий собой вертикаль трубку *19*, соединенную с резервуаром, наполненным ртутью. Перед началом изений ртуть в трубке поднимают до отметки *а* и только после этого делают отсчет

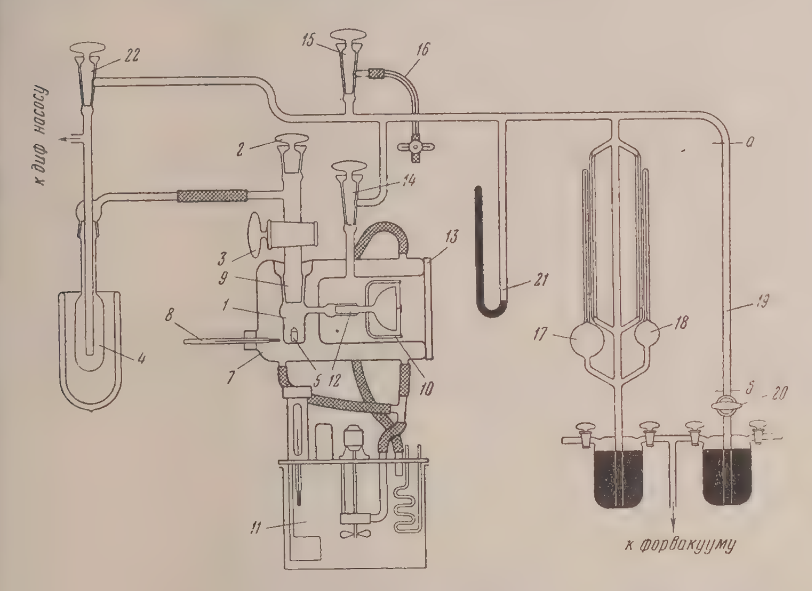


Рис. 1. Схема установки для измерения давления насыщенного пара при разных температурах при помощи мембранного манометра

 мембранному манометру или приводят его в нулевое положение. Ртуть в манотре Мак-Леода при этом должна почти закрывать входное отверстие баллона. Затем уть в манометре Мак-Леода поднимают так, чтобы закрыть баллон, после чего опуают ртуть в компенсаторе до отметки *б*. При этом освобождается объем, который бут вытеснен при дальнейшем подъеме ртути в манометре Мак-Леода. Кран *20* обеспевает постоянство уровня ртути в компенсаторе. Для измерения давлений выше 10 *мм* . ст. применялся обычный U-образный манометр *21*.

В начале опыта температура в кожухе доводится до заданной, после чего отмется нулевое положение светового зайчика мембранного манометра. Исследуемое щество в количестве около 1 *мл* помещается в стеклянный стаканчик, снабженный жкой *5*. Вынимается пробка *9*, и стаканчик при помощи металлического крючка ускается в испарительный цилиндр. После этого присоединяется пробка *9*, а лошка *4* погружается в жидкий азот и начинается откачка. Откачка ведется постенно, одновременно из испарительного цилиндра, колокола мембранного манометра, мерительной системы и резервуаров со ртутью. Откачка заканчивается по достижеи вакуума порядка 10^{-6} *мм* рт. ст. [4]. После этого закрывается кран *3*. Световой йчик мембранного манометра начинает отклоняться. Когда отклонение зайчика екратится, что свидетельствует о достижении равновесного давления пара, проводится либо отсчет по мембранному манометру, либо (если последний испольется как нуль-инструмент) в колокол мембранного манометра, подняв предварильно ртуть в компенсаторе (см. выше), через кран *15* и зажим с капилляром *16*

впускают воздух при закрытом кране *22* до тех пор, пока зайчик не вернется в нул вое положение. После этого производят измерение уравновешивающего давлени воздуха манометром Мак-Леода. Для контроля полученных результатов опыт можн повторить несколько раз без смены вещества.

Проверка констант манометра Мак-Леода. Вычисленны из геометрических размеров константы манометра должны быть проверены по веще ствам, упругость пара которых известна. В качестве таких веществ были использо ваны: для давлений порядка 0,1—3 *мм* рт. ст. (первый баллон) нитробензол и для да лений порядка 3—10 *мм* рт. ст. *н*-бутиловый спирт. Для каждого из веществ измере ния велись при двух температурах. Результаты калибровки приведены в табл. 1.

Таблица 1

Калибровка манометра

t, °C	P, *мм* рт. ст.	h, *мм* рт. ст.	$h_{ср}$, *мм* рт. ст.	$K'=\frac{h^2_{ср}}{P}+h_{ср}$	ΔK, %
		Нитробензол			
24,7	0,317	67,5	67,0	14317	0,87
		67,0			
		67,5			
		66,5			
		67,0			
		66,5			
		77,0			
		77,0			
29,7	0,415	78,0	77,5	14550	0,75
		77,0			
		78,0			
		78,0			
		***н*-Бутиловый спирт**			
		43,0			
		43,5			
21,7	5,00	43,0	43,5	3830	0,42
		44,0			
		44,0			
		43,5			
		191,0			
		191,5			
31,0	10,00	191,0	192,0	3876	0,79
		192,0			
		193,0			
		192,5			
		193,0			

Значения давления насыщенного пара нитробензола, указанные в табл. 1, был получены методом эффузии [6].

Среднее значение экспериментально определенной константы составляет 14 434 *м* а рассчитанной 1,4442. Расхождение всего 0,056%, т. е. практически они совп дают. Округляя, принимаем окончательно K=14 440 *мм*.

Значения давления насыщенного пара *н*-бутилового спирта взяты из рабо Кальбаума [7].

Среднее значение экспериментально определенной константы 3853 *мм*, рассчита ной — 3846 *мм*. Расхождение составляет 0,18%. Как и в первом случае, о практически совпадают, поэтому, округляя, принимаем K = 3850 *мм*.

Давление насыщенного пара масляной кислоты. Д измерений была взята масляная кислота, которая перегонялась при 61,5° под давл нием 11 *мм* рт. ст. Результаты измерений приведены на рис. 2 в виде зависимос $\lg P = f(1/T)$ (точки *1*).

Точки достаточно хорошо ложатся на прямую. Сравнить результаты измерен с литературными данными не представляется возможным, так как последние дают оче большой разброс. В качестве примера показаны точки *2*, взятые из работы Кальбау [8]. Если при температурах 45—70° еще можно провести прямую через эти точки, при более низких температурах точки настолько отклоняются от прямой, что эти да ные нельзя считать достоверными.

Из графика были определены константы A и B уравнения $\lg P = -\frac{A}{T} + B$, которое в данном случае принимает вид:

$$\lg P = -\frac{3799,36}{T} + 13,068.$$

...читанная по данным теплота испарения масляной кислоты $\lambda = 17,39$ *ккал/моль*.

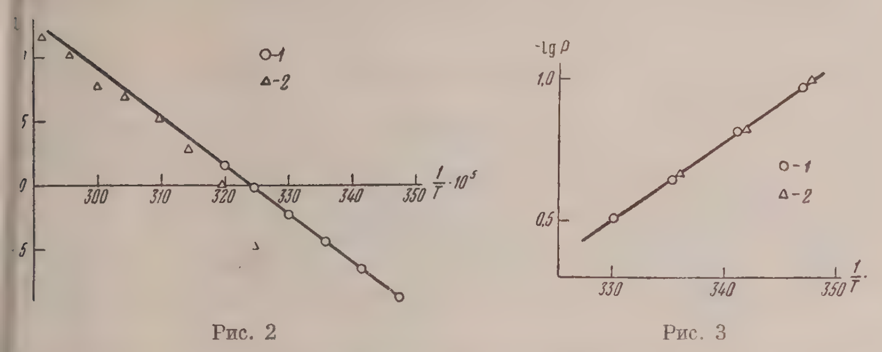


Рис. 2 Рис. 3

Рис. 2. Давление насыщенного пара масляной кислоты в зависимости от температуры: *1* — наши данные; *2* — данные работы [7]

Рис. 3. Давление насыщенного пара йода в зависимости от температуры: *1* — наши данные; *2* — данные работы [6]

Давление насыщенного пара йода. Измерение давления насыщенного пара йода представляло интерес в том отношении, что оно было проверкой применимости метода на его предполагаемом нижнем пределе.

Результаты измерений приведены в табл. 2.

Зависимость $\lg P = f(1/T)$ представлена на рис. 3 (точки *1*). Точки *2* построены по данным, полученным методом эффузии [6]. Как видно из графика, результаты схо-

Таблица 2

Давление насыщенного пара йода

$K' = 14\,440$ *мм*

t, °C	$\frac{1}{T}\cdot 10^5$	h, *мм* рт. ст.	$h_{ср}$, *мм* рт. ст.	P, *мм* рт. ст.	$-\lg P$	$\Delta P_{макс}$, %
15,0	347,00	40,5 41,0 40,5 40,0 40,5	40,5	0,107	0,97162	1,98
19,9	341,18	47,5 47,5 46,5 47,0 46,5	47,0	0,153	0,81531	1,96
25,0	335,34	57,5 56,5 56,5 57,0 57,5	57,0	0,226	0,64589	1,77
29,7	330,14	66,5 66,0 66,5 66,5 66,5	66,4	0,305	0,51570	1,00

дятся хорошо. Вычисление констант A и B по графику приводит к уравнению:

$$\lg P = -\frac{2761,60}{T} + 9,583,$$

откуда

$$\lambda = 12,64 \text{ ккал/моль}.$$

По данным, полученным методом эффузии [6], уравнение имеет вид:

$$\lg P = -\frac{2842,91}{T} + 8,8839,$$

откуда

$$\lambda = 13,01 \text{ ккал/моль}.$$

Выводы

1. Сконструирована установка с использованием мембранного манометра для измерения давлений насыщенных паров в пределах 0,1—10 *мм* рт. ст.

2. Установка откалибрована по нитробензолу и *н*-бутиловому спирту. Результат калибровки показали хорошее совпадение с расчетными данными.

Метод обеспечивает в интервале 0,1—10 *мм* рт. ст. точность измерений порядк 1—2%.

3. Измерено давление насыщенного пара масляной кислоты в температурном интервале 15—40°.

4. Измерено давление насыщенного пара йода в температурном интервале 15—30°.

Поступила
27.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Fry, Phil. Mag., **6**, 25, 494, 1914; **6**, 21, 348, 1911.
2. С. Ф. Веселовский, Стеклодувное дело, М., Изд-во АН СССР, 1952.
3. К. В. Чмутов, Техника физико-химического исследования, Госхимиздат, 1954
4. Н. А. Капцов, Физические явления в вакууме и в разреженных газах, ОНТИ НКТП СССР, 1937.
5. Дэшман, Техника высокого вакуума, Энергоиздат, 1933.
6. С. И. Скляренко, Б. И. Маркин, Л. В. Беляева, Определение давления насыщенного пара малолетучих веществ. Журн. физ. химии (в печати).
7. Kahlbaum, Zs. phys. Chem., **26**, 603, 1898.
8. Kahlbaum, Zs. phys. Chem., **13**, 34,1894.

DETERMINATION OF THE SATURATED VAPOR PRESSURE IN THE RANGE 0.1—10 Hg *mm*

S. I. Sklyarenko, B. I. Markin **and** ***Yu. U. Samson (Moscow)***

Summary

A static method employing membrane and Macleod manometers was used to measure saturated vapor pressures in the range. 0.1—10 *mm* Hg. The arrangement designed allows the determination to be made rapidly with a very little amount of substance and gives an accuracy of the order of 1—2%.

With the aid of the arrangement saturated vapor pressures were determined of butyric acid over the range 15—40° and of iodine over the range 15—30°.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 3

ПРИБОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ШИРОКИХ ПОР ПО РАДИУСАМ

. Х. Бурштейн, А. Г. Пшеничников и Н. А. Шумилова

Изучение распределения пор по радиусам методом вдавливания ртути, согласно ...теру и Дрейку [1], основано на следующем соотношении:

$$p = \frac{2\sigma \cos\theta}{r}, \qquad (1)$$

.. p — давление, r — радиус цилиндрических пор, σ — поверхностное натяжение, ... краевой угол между ртутью и несмачиваемым ртутью образцом. Эксперимен...ьно определяют объем ртути, входящей в поры при постепенном увеличении дав...ния, и находят функцию распределения пор по радиусам $D(r)$ по уравнению

$$D(r) = \frac{dV}{dp} \frac{p}{r}, \qquad (2)$$

... dV — объем ртути, входящий в поры при изменении радиуса от r до $r + dr$. ...работе Р. Х. Бурштейн и Д. Л. Кондрашова [2] был описан прибор, позволяющий ...еделять распределение пор по радиусам методом вдавливания ртути со значительной

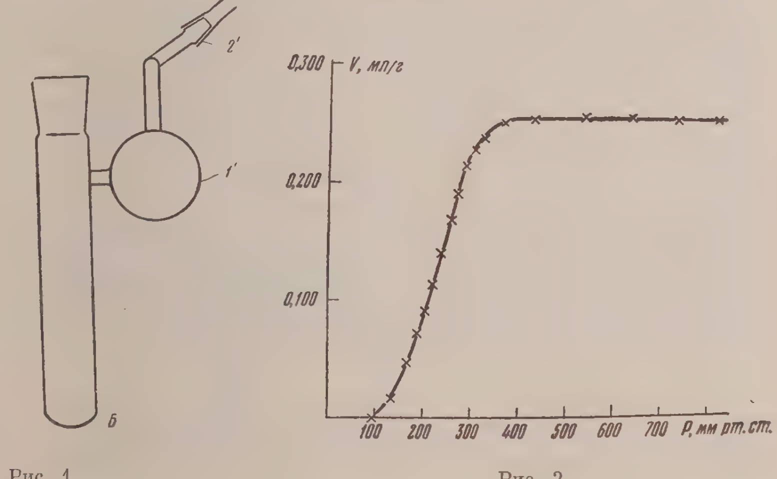


Рис. 1 Рис. 2

...чностью. Однако этот прибор, так же как и все описанные до сих пор варианты этого ...етода [1, 3], позволяли определять распределение пор, радиус которых не превышал ... μ, так как работа велась при давлении не ниже 1 *атм*. Для изучения функции распре...ления более широких пор следует измерять количество ртути, проникающее в поры ...бразца при более низких давлениях.

Прибор, примененный нами для этой цели, изображен на рис. 1.

Исследуемый образец помещается в нижнюю часть прибора *А*. В цилиндрической ...рубке *1* находится капиллярная трубка *2*, в которую впаяна молибденовая прово...ока *3*; на трубке *2* равномерно намотана вольфрамовая проволока *4*. Диаметр этой ...роволоки в нашем приборе был равен 13 μ, а общее сопротивление 900 Ω. Один ...онец вольфрамовой проволоки приклеивается пицеином к концу капиллярной ...рубки *2*, а второй конец присоединяется к проволоке *5*, впаянной в конус шлифа. ...бъем трубки *1* предварительно калибрируется, и определяется зависимость между ...опротивлением проволоки и объемом ртути в трубке *1*. Прибор *А* с вложенным в него ...бразцом помещается в прибор *Б*, имеющий резервуар с ртутью *1'*. При помощи

шлифа 2′ (перпендикулярного к плоскости рисунка) прибор присоединяется к вакуу ной установке и производится обезгаживание образца через отверстие 6. После дост жения вакуума 10^{-5} *мм* рт. ст. прибор поворачивается вокруг шлифа 2′ и через (верстие 6 ртуть поступает в прибор *А*. В трубке *1* ртуть устанавливают на определе ном уровне, после чего измеряют сопротивление проволоки. Затем в систему впуска небольшими порциями воздух и по изменению сопротивления проволоки определяı объем ртути, проникающей в поры образца при каждом заданном давлении. При эт давление постепенно повышают до 1 *атм*. Д измерения давления применялся ртутный маномет

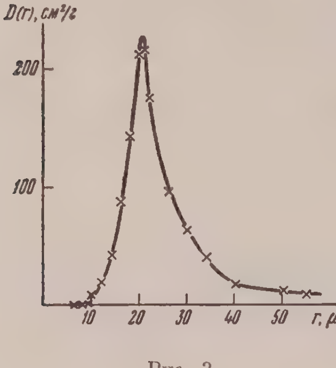


Рис. 3

В описанных выше условиях можно изуча распределение пор радиусом от 40—50 μ 7μ. При отсчете давления следует вводи поправку на высоту столба ртути над образцо Эта поправка определяется из калибровочной кр вой зависимости между высотой столба ртути сопротивлением проволоки *4*. $P = p_{\text{ман}} + p_{\text{Hg}}$, г. $p_{\text{ман}}$— манометрическое давление, P — общее да ление, p_{Hg}— давление, создаваемое ртутным сто бом. Обработка данных производится так же, как опытах в области более высоких давлений [2]. Н рис. 2 в качестве примера приведена зависимос между давлением и объемом ртути, проникшей поры никелевого крупнопористого электрода, а н рис. 3 — функция распределения пор по радиуса Для пор, радиус которых меньше 7 μ, прибор *А* п мещается в бомбу. Бомба состоит из стального ст кана с толщиной стенок 20 *мм* и завинчивающейс пробкой с двумя контактами, которые изолирован от тела пробки тефлоновыми прокладками. К этим контактам присоединяется п ромер, и производится измерение сопротивления проволоки при повышенных да лениях. При помощи описанного устройства можно осуществить измерени распределения пор в интервале от 40 до 0,05 μ, используя при этом для создани повышенного давления баллон с азотом (150 *атм*). Для определения распределени пор, радиус которых меньше 0,05 μ, требуется специальная установка для высок го давления.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
17.VI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. H. L. Ritter a. L. C. Drake, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 782, 1945.
2. Р. Х. Бурштейн и Д. Л. Кондрашов, Журн. прикл. химии, 29, 169 1956.
3. Н. Камкин, Методы исследования структуры высокодисперсных и пористы тел, Труды Совещания, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 47.

AN APPARATUS FOR DETERMINING PORE SIZE DISTRIBUTION

R. Kh. Burshtein, *A. G. Pshenichnikov* and *N. A. Shumilova* (*Moscow*)

Summary

An apparatus has been described for determining the pore size distribution in th range $7\times10^{-3}\mu$—50 μ by the pressing in of mercury. Determination of the distributio of wide pores (r=7—50 μ) could be carried out by measuring the volume of mercur entering the pores of the specimen on changing the pressure from 10 to 760 *mm* Hg.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXII 1958 № 3

ДИСКУССИЯ

К ВОПРОСУ О РОЛИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП ПОРИСТОГО СТЕКЛА В АДСОРБЦИИ ВОДЫ

(По поводу некоторых выводов, сделанных в статье В. А. Никитина, А. Н. Сидорова и А. В. Карякина [1])

С. П. Жданов

Адсорбция воды на пористых стеклах исследовалась как путем непосредственного измерения вакуумными адсорбционными методами [2—4], так и методами инфракрасной спектроскопии [1,5—8].

Адсорбционные исследования показали, что адсорбция воды пористым стеклом при малых p/p_s существенно зависит от температуры, при которой адсорбент предварительно прокаливался в вакууме. При этом наблюдается сначала некоторое возрастание величины адсорбции (до температуры прокаливания 200° С), а затем значительное уменьшение. Наиболее резкое понижение адсорбции в начальной области относительных давлений соответствует интервалу температур прокаливания 300—500° С. В пределах этих же температур происходит наиболее интенсивное выделение воды пористым стеклом.

Прокаливание пористого стекла при более высоких температурах приводит не только к дальнейшему снижению величины адсорбции воды при малых упругостях пара, но и к изменению характера самой адсорбционной изотермы, которая из выпуклой относительно оси давлений превращается в вогнутую.

В результате выдерживания дегидратированного прокаливанием пористого стекла в атмосфере паров воды, или при заполнении пор жидкой водой (в процессе адсорбционно-десорбционного опыта), некоторое количество воды оказывается необратимо (химически) связанным с поверхностью, а активность поверхности в отношении адсорбции молекул воды снова восстанавливается (полностью или частично)*.

Эти факты послужили основанием для заключения о том, что адсорбционная способность пористых стекол, а равным образом и силикагелей, по отношению к парам воды находится в связи с количеством структурных гидроксильных групп на поверхности, и что адсорбция воды происходит в первую очередь на поверхностных группах OH [2—4]. С этой точки зрения, уменьшение адсорбции воды на единице поверхности пористого стекла в результате прокаливания обусловлено дегидратацией, протекающей по схеме, предложенной в работе [9] для силикагеля:

$$\begin{array}{c}\text{OH}\quad\ \ \text{OH}\\ |\qquad\ \ |\\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\\ |\qquad\ \ |\end{array}\longrightarrow -\text{Si}\!\!\begin{array}{c}\text{O}\\ \diagup\ \diagdown\\ \\ \diagdown\ \diagup\\ \text{O}\end{array}\!\!\text{Si}- + H_2O. \qquad (1)$$

Восстановление адсорбционных свойств после выдерживания дегидратированного пористого стекла в контакте с жидкой водой обязано процессу гидратации, приводящему к возрождению структурных групп OH на поверхности (1) по схеме:

$$-\text{Si}\!\!\begin{array}{c}\text{O}\\ \diagup\ \diagdown\\ \\ \diagdown\ \diagup\\ \text{O}\end{array}\!\!\text{Si}- + H_2O \longrightarrow \begin{array}{c}\text{OH}\quad\ \ \text{OH}\\ |\qquad\ \ |\\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-.\\ |\qquad\ \ |\end{array} \qquad (2)$$

Результаты адсорбционных исследований в основном согласуются с данными Н. Г. Ярославского [5—7], полученными исследованием инфракрасных спектров по-

* Полное восстановление свойств единицы поверхности в результате гидратации наблюдалось в тех случаях, когда температура прокаливания была ниже температур спекания. Если прокаливание производилось при более высоких температурах, гидратация приводила лишь к частичному восстановлению адсорбционных свойств по отношению к воде.

глощения в области первых обертонов основных частот валентных колебаний свя O — H. По этим данным интенсивность полосы поглощения 1,365 μ (7326 $см^{-1}$), отно щейся к колебаниям связи O — H в свободных поверхностных группах OH пористо стекла, уменьшается в результате прокаливания в вакууме (начиная от 300° C) и в р зультате адсорбции воды на прокаленном пористом стекле. Уменьшение интенсивнос полосы 7326 $см^{-1}$ при адсорбции воды пористым стеклом согласно Н. Г. Ярославско [5], «может быть объяснено тем, что протон гидроксильной группы стекла участву в образовании водородной связи с кислородным атомом адсорбированной молеку воды»

```
    H     H              H     H
     \   /                \   /
       O                    O
      .                    .
    H                    H
   /                    /
  O         OH         O
  |                    |
— Si — O — Si — O — Si — .
  |         |          |
```

В более поздних спектроскопических исследованиях адсорбции воды на пористо стекле, выполненных В. А. Никитиным, А. Н. Сидоровым и А. В. Карякиным [1 были получены результаты, находящиеся, как это отмечается самими авторами, в пр тиворечии с нашими данными и данными Н. Г. Ярославского. В этих исследования не наблюдалось изменения полосы 3749 $см^{-1}$ (основная частота колебаний O — H в из лированных группах OH поверхности пористого стекла) не только при выдерживани образца в атмосфере паров воды, но и при длительном нахождении в порах капилля но-конденсированной воды. Это обстоятельство послужило авторам работы [1] основ нием для утверждения, что молекулы воды адсорбируются не на группах OH, а на дру гих активных центрах (атомах кислорода или кремния). Авторы [1] считают, что м лекулы воды связываются с поверхностью пористого стекла двумя путями: адсорбцие по схеме

```
  H                               H        H     H
   \                               \        \   /
    O                               O         O
    |                +H2O           |         :
— Si — O — Si —     ------>   — Si — O — Si —
    |         /\                    |        /\
```

и гидратацией по схеме (2).

В работе А. Н. Сидорова [8] делаются уже несколько иные выводы относительн роли поверхностных гидроокислов в адсорбции воды. Согласно этим последним иссл дованиям молекулы воды не адсорбируются на группах OH только при малых относи тельных давлениях, тогда как при больших p/p_s эти группы «также могут стать це трами адсорбции для молекул воды».

Нам представляется, что приведенные выше выводы из работы [1] нуждаютс в критическом пересмотре, так как они сделаны без учета изменения состояния повер ности пористого стекла при прокаливании и, по-видимому, явились результатом недо статочно обоснованной интерпретации отдельных полос поглощения.

Температурные границы выделения адсорбированно на поверхности пористого стекла воды. В. А. Никитин, А. Н Сидоров и А. В. Карякин приписывают полосу 3670 $см^{-1}$ колебаниям OH адсорбиро ванных молекул воды. По их данным, эта полоса частично сохраняется даже после про каливания пористого стекла в вакууме при 430—470° C, что равносильно допущени возможности нахождения адсорбированной воды на поверхности пористого стекл в этих условиях [8]. Такая возможность, однако, весьма сомнительна.

Какой бы прочной ни была связь адсорбированных на особо активных участка молекул с поверхностью, все же энергия этой адсорбционной связи будет в десятки ра меньше энергии химической связи Si — OH и O — H. Естественно поэтому ожидать что при прокаливании выделение адсорбированной воды должно предшествовать вы делению воды за счет поверхностных групп OH. Действительно, на кривых дегидратаци пористых стекол, силикагеля (рис. 1) и кварца [10] в вакууме наблюдается точка пере гиба вблизи температуры 200° C. Это может указывать на различную природу воды выделяющейся ниже и выше точки перегиба.

Естественно допускать, что до 200° C происходит выделение адсорбированной воды, а после 200° C начинает выделяться вода структурная.

В согласии с этим прокаливание пористых стекол до 200° C приводит к увеличени адсорбции воды (освобождаются занятые адсорбированными молекулами особо актив ные участки поверхности), тогда как прокаливание при более высоких температурах

2) имеет результатом понижение адсорбции (уменьшается число гидроксилов, …ющихся адсорбционными центрами) [2, 4].

Если рассчитать величину площади, приходящейся на одну группу OH на пре…но гидратированной поверхности SiO_2, например, низкотемпературного кварца, …ля разных плоскостей получаются значения, изменяющиеся в пределах от 10,4 …6,8 Å² [11]. По этим данным, количество гидроксилов на 1 $м^2$ поверхности (α_mOH) …ет колебаться от 10 до 16 μ *моль/м²*. Оценка α_m OH по кривым дегидратации рис. 1 …нным работы [10], при допущении, что вся адсорбированная вода удаляется при … C, дает для кварца, силикагеля и пористых стекол (обладающих различными …чинами удельной поверхности) близкие значения, лежащие в этих пределах (см. …ицу). Если же считать, что адсорбированная вода полностью не выделяется даже … температуре 450° C, как это принимается в работах [1—8], то величина a_m OH, …деленная по кривым дегидратации, оказывается много меньше приведенных выше …ельных значений, рассчитанных для кварца (см. таблицу). Уместно заметить, что …боте [1] не наблюдалось уменьшения интенсивности полосы 3749 $см^{-1}$, …писываемой поверхностным …ппам OH, при прокаливании …оть до 700° C, т. е. как будто … в этих условиях не происхо… еще выделения воды за счет …ктурных гидроксилов. Это, …ако, не согласуется не только …шими данными по дегидрата… пористых стекол и адсорбции …них воды [2—4], но также и с …ультатами, полученными дру…и исследователями.

Так, Шапиро и Вейс [12], …ользуя реакцию диборана B_2H_6 …оверхностными гидроксилами …пп $Si(O/_2)_3OH$ силикагеля, при…и к выводу (по количеству во…рода, выделяющегося при реак…), что уже при температурах …ше 150° C в вакууме в силика…е не имеется никакой воды, …ме той, которая образуется за …т структурных гидроксилов.

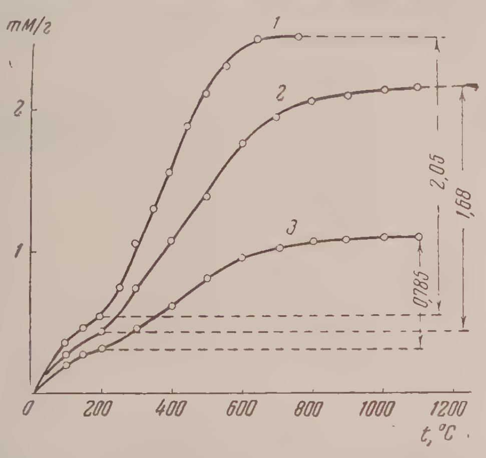


Рис. 1. Кривые дегидратации в вакууме пористых стекол и силикагеля с различной величиной поверхности: *1*—пористое стекло, $s=305$ *м²/г*; *2* — силикагель, $s = 320$ *м²/г*; *3* — пористое стекло, $s = 140$ *м²/г*

Н. Г. Ярославский [5] пока…, что максимальная интенсив…сть полосы 1,365 μ, а значит, и …ибольшее число свободных гид…ксилов на поверхности наблю…ется при прокаливании пористого стекла в вакууме при температуре около 300° C*.

Получение в инфракрасных спектрах поглощения пористых стекол, из которых …лена адсорбированная вода, кроме полосы 3749 $см^{-1}$, также и полосы 3670 $см^{-1}$ мо…т быть объяснено, если учесть изменения в состоянии поверхности пористого стек… которые происходят при прокаливании в области температур 200—550° C, и воз…жность образования водородной связи между соседними, близко расположенными …верхностными гидроксилами.

Об изменении состояния поверхности пористого …екла в результате прокаливания. Таким образом, следует ожи…ть, что максимальное количество структурных групп OH на поверхности пористого …кла будет находиться при температуре около 200° C. В этом состоянии каждый по…хностный атом кремния связан, по крайней мере, с одним гидроксилом, а некоторые …мы Si могут образовывать, по-видимому, и силандиольные группы, как схематически …дставлено ниже:

```
 OH       OH       OH          OH  OH          OH       OH       OH
 |        |        |             \ /           |        |        |
—Si — O — Si — O — Si             Si           Si — O — Si — O'— Si — .   (5)
 |        |        | \           /  \         / \       |        |
                      O        O     O      O
                        \     /        \   /
                          Si             Si
                         /  \           /  \
```

* Из этих данных не следует, однако, что при температуре 300° поверхность пре…ьно гидратирована, т. е., что общее количество гидроксилов на поверхности в этих …ловиях максимально, как это считается в работе [15].

Такое состояние поверхности SiO_2 энергетически наиболее оправдано, так как обеспечивает насыщение всех валентностей поверхностных кремнекислородных гру электрическую нейтральность поверхности, нормальную четверную координацию поверхностных атомов кремния и нормальное для силикатов и кремнезема сочлене соседних тетраэдров при помощи только одной общей вершины.

Повышение температуры прокаливания сопровождается выделением воды за с структурных поверхностных групп OH, причем при температурах до 600° C еще происходит заметного спекания пористого стекла, и вода выделяется при сохране общей поверхности по схеме (1).

В результате этого процесса происходит уменьшение количества гидроксилов единице поверхности пористого стекла и увеличение расстояния между ними. В т лице приведены соответствующие данные, рассчитанные из кривых дегидратации ристых стекол, силикагеля (рис. 1) и кривой дегидратации кварца, взятой из рабо [10].

Поверхность определялась по изотермам адсорбции азота при — 195,6°C; s = 305 $м^2/г$ пористого стекла определена по метиловому спирту при 18°.

Происходящие при прокаливании изменения величины поверхности учтены п составлении таблицы.

Изменение количества гидроксилов на 1 $м^2$ поверхности SiO_2 в результате прокаливания (μ *моль*)

Образцы	s, $м^2/г$	Температура прокаливания, °C							
		200	300	400	500	600	700	800	900
Силикагель	320	10,5	8,8	6,8	5,4	2,4			
Пористое стекло	140	11,2	9,1	7,0	4,4	2,7			
Пористое стекло	305	13,5	10,8	6,7	3,3	1,4			
Горный хрусталь	6,3	11,2	9,8	7,8	5,7	3,5	2,1	1,1	0,

Из данных таблицы следует, что в условиях предварительного прокаливания п ристого стекла в вакууме при 500—550° C, как это имело место в работах по инфракра ной спектроскопии [1—5], поверхность пористого стекла является уже в значительн степени дегидратированной. В этих условиях на единице поверхности остается ли около 30—35% от количества групп OH, отвечающего максимальной гидратаци Состояние такой, в значительной мере дегидратированной, поверхности может бы представлено следующей схемой:

```
      O          OH           O               O          OH
     / \         |            ||             / \         |
— Si     Si — O — Si          Si           Si     Si — O — Si — .
  | \   / |        \         /  \         / | \   / |       |
      O             O       O    O       O      O
                     \     /      \     /
                       Si           Si
                      /  \         /  \
```

При 550° C и выше на поверхности сохраняются преимущественно изолированны далеко отстоящие друг от друга гидроксилы, в то время как близко расположенн пары гидроксилов удаляются с поверхности, образуя воду по схеме (1), главным обр зом, при более низких температурах, в области крутого участка кривой дегидратаци (рис. 1).

В работах по инфракрасным спектрам поглощения пористых стекол не делаетс различий между состоянием поверхности, отвечающим ее максимальной гидратаци (5), и состоянием, в котором она в значительной степени дегидратирована (6); тог как изменения в спектрах, наблюдаемые при прокаливании в интервале температу 200—550° C, могут быть, вероятно, объяснены в связи с процессом дегидратации, опи сываемым схемой (1).

Нам представляется, что расширение полосы 3749 $см^{-1}$ и наличие в спектре сте ла, прокаленного при низких температурах, полосы 3670 $см^{-1}$ могут быть связаны с во можным взаимодействием близко расположенных соседних гидроксилов друг с друго в результате которого протон одного из них образует водородную связь с кислородо другого

```
      H       H
     /  \  \ /
    O       O
    |       |
 — Si—O—Si—
    |       |
```

г особенно должно наблюдаться в группах

```
          H
         /
        O
  \   /   \
   Si       H .
  /   \   /
        O
```

[с]стояния между соседними группами OH на поверхности пористого стекла в состоя[ни]и (5) таковы, что образование слабой водородной связи между ними, по-видимому, [в]зможно.

При дегидратации поверхности пористого стекла вода выделяется прежде всего з счет наиболее сближенных соседних групп OH, и количество таких пар умень[ш]ается по мере увеличения температуры прокаливания, пока на поверхности не [о]станутся преимущественно только изолированные, далеко отстоящие друг от друга г[ид]роксилы.

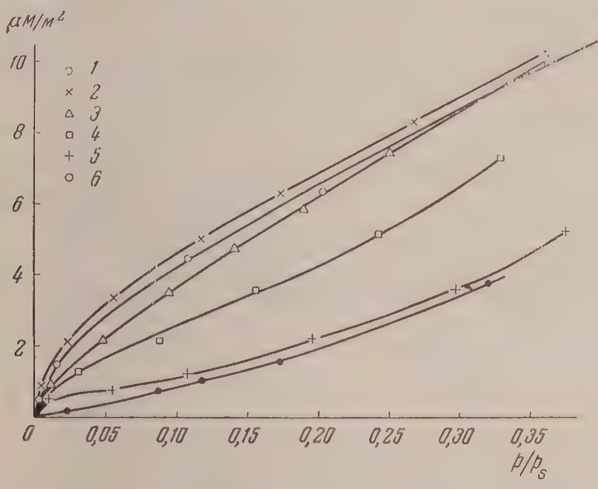


Рис. 2. Начальные участки изотерм адсорбции воды на пористом стекле, прокаленном при различных температурах: *1*—20; *2* — 200; *3* — 300; *4* — 400; *5* — 500 и *6* — 600°C

Сужение полосы 3749 или 7326 *см*$^{-1}$, наблюдавшееся в результате повышения [те]мпературы прокаливания пористого стекла в работах [1, 5], следует связывать с пе[ре]ходом поверхности из состояния (5) в состояние (6), а не с удалением адсорбирован[н]ой воды.

Связь между понижением адсорбции воды и умень[ш]ением числа гидроксилов на поверхности.

Результаты исследования адсорбции воды на пористых стеклах [2—4] свиде[т]ельствуют о том, что уменьшение адсорбции, наблюдающееся при прокаливании, не [м]ожет быть объяснено уменьшением величины поверхности, а должно быть связано [с] изменением ее состояния. Естественно это изменение связывать с дегидратацией по[ве]рхности, так как прокаливание пористых стекол, так же как и прокаливание силика[г]елей, сопровождается выделением структурной воды. Если поверхностные гидроксилы [п]ористого стекла являются, как это было высказано в работе [2], теми участками по[ве]рхности, на которых вода адсорбируется в первую очередь, то должна наблюдаться [с]вязь между уменьшением числа гидроксилов на единице поверхности и уменьшением [а]дсорбции воды в результате прокаливания.

Ранее опубликованные данные не были достаточными для иллюстрации такой [с]вязи, так как определение потерь воды при прокаливании и измерение адсорбции

производились не на одних и тех же образцах и в условиях, когда не всегда можн было учесть изменения поверхности пористого стекла, происходящие вследствие на чинающегося процесса спекания (тонкопористые образцы).

На рис. 2 приведены начальные участки изотерм адсорбции воды на достаточн крупнопористом образце пористого стекла, поверхность которого составляла 140 $м^2/г$, а преобладающие радиусы пор 30 Å. Образец прокаливался непосредственно в адсорб ционной установке на чашечке кварцевых весов, и количество выделившейся воды опре делялось по потере в весе при каждой температуре прокаливания. Адсорбция и коли чество выделявшейся воды пересчитывались на 1 $м^2$ поверхности. В интервалах тем ператур прокаливания 200—500° С величина поверхности образца оставалась не изменной, и только после прокаливания при 600° С началось спекание, в результат чего поверхность сократилась до 108 $м^2/г$.

Изотермы рис. 2 иллюстрируют изменение абсолютной величины адсорбции вод на пористом стекле в результате его прокаливания. На этом рисунке нашли отраже ние все ранее отмеченные явления: возрастание адсорбции при прокаливании до 200° С, уменьшение ее после прокаливания при более высоких температурах (наиболее резко после прокаливания в интервале 300—500° С) и, наконец, изменение характера само изотермы, превращение ее из выпуклой в вогнутую для высоких температур прокали вания.

Принимая, что вода, выделяющаяся при температурах прокаливания, больши 200° С, образуется за счет структурных гидроксилов по схеме (1) можно попытатьс сопоставить уменьшение адсорбции воды единицей поверхности пористого стекла наблюдающееся в результате прокаливания, с уменьшением числа гидроксилов н этой поверхности.

На рис. 3 показано, как уменьшается величина абсолютной адсорбции воды пр $p/p_s = 0{,}1$, т. е. адсорбции, отнесенной к 1 $м^2$ поверхности (кривая *1*), и как возрастае количество воды, выделяющееся с этой поверхности (кривая *2*) в интервале темпера тур прокаливания 200—600° С. Как можно заключить из сопоставления этих кривых наблюдается очень хорошее соответствие между уменьшением адсорбции и выделе нием структурной воды в интервале 200—500° С. Каждому молю выделяющейся вод соответствует понижение адсорбции также на один моль.

Количественные соответствия, наблюдающиеся между уменьшением величин адсорбции воды и числом групп OH на поверхности пористого стекла, вытекающие и сопоставления кривых рис. 3, свидетельствуют о том, что поверхностные гидроксил действительно являются особыми местами поверхности, на которых вода адсорбируетс в первую очередь. Так как выделение одного моля воды по схеме (1) связано с удале нием с поверхности двух молей гидроксилов, и приводит к уменьшению адсорбции н один моль, то, очевидно, адсорбционными центрами для молекул воды на поверхност пористого стекла должны быть пары гидроксилов.

Каждая молекула воды при адсорбции связывается, по-видимому, с двумя группа ми OH:

```
      H     H            H     H
       \   /              \   /
         O                  O
       .´  `.             .´  `.
      H      H           H      H             H
      O      O           O      O             O
      |      |            \    /              |
   — Si — O — Si            Si                Si —
      |       / \         /    \            /   \
                  O     O        O        O
                   \   /          \      /
                    Si              Si
                   /  \            /  \
```
(7

Такого рода связи подобны тем, которые преимущественно образуются межд молекулами жидкой воды, где каждый атом кислорода окружен четырьмя атомам водорода, два из которых связаны ковалентными, а два других водородными связям с данным атомом кислорода [13].

На изолированных, одиночных гидроксилах адсорбция воды при малых p/p_s, по-видимому, не происходит, а если и происходит, то значительно менее энергично чем на паре гидроксилов. Действительно, если бы отдельные группы OH могли быт адсорбционными центрами по отношению к молекулам H_2O, то нельзя ожидать полу чения вогнутой изотермы при адсорбции воды на поверхности SiO_2, несущей еще окол 25% от предельно возможного на ней числа гидроксилов. В этом случае число адсорб ционных центров, наибольшее в начале адсорбции, должно уменьшаться по мере ад сорбции, и изотермы должны быть выпуклыми. Нельзя не обратить внимания также н то обстоятельство, что адсорбция воды при начальных p/p_s на пористом стекле, прока

…ом при 600° С, непропорционально мала по сравнению с количеством оставшихся …поверхности гидроксилов (см. рис. 2 и таблицу *).

Механизм физической адсорбции воды на дегидратированной поверхности SiO_2, …щей изолированные, далеко отстоящие друг от друга группы OH, представляется …еще недостаточно ясным. Но во всяком случае нельзя согласиться со схемой ад…бционного взаимодействия, предложенной в работе [1], представленной выше [схе…4)]. По этой схеме предполагается, что адсорбция воды происходит на атомах крем…, выходящих на поверхность при тетраэдрическом окружении их четырьмя атомами …орода, что исключается, хотя бы уже по геометрическим соображениям.

Вогнутый характер изотермы свидетельствует об увеличении числа адсорбционных …гров в результате самой адсорбции. Это может быть как результатом химического …имодействия воды с дегидратированной поверхностью SiO_2 с образованием групп

$$\begin{array}{ccc} OH & & OH \\ | & & | \\ -Si & -O- & Si- \\ | & & | \end{array}$$

по реакции (2), так и результатом того, что сами адсорбированные …екулы становятся центрами адсорбции.

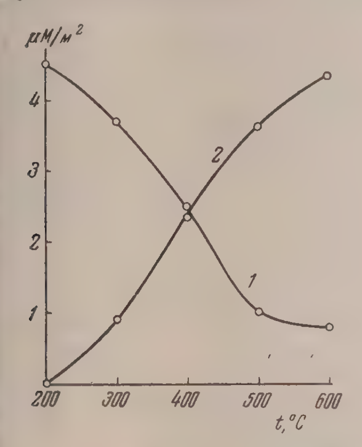


Рис. 3. Связь между понижением адсорбции воды и уменьшением числа гидроксильных групп на поверхности пористого стекла в результате прокаливания: 1 — адсорбция воды при $p/p_s = 0{,}1$; 2 — потеря воды с 1 $м^2$ поверхности

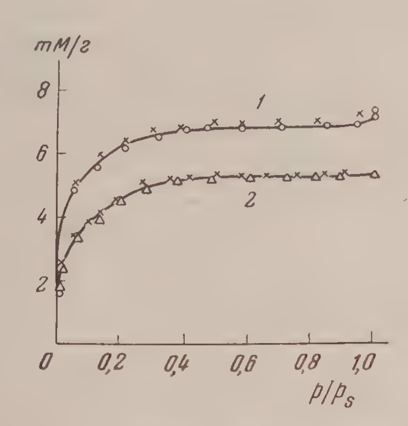


Рис. 4. Изотермы адсорбции аммиака при — 78,5° С на пористом стекле (тонкопористый образец, $s = 305$ $м^2/г$): 1 — непрокаленный образец; 2 — прокаленный при 600° С

Первичными центрами при адсорбции воды на поверхности SiO_2 дегидратирован…й прокаливанием при высоких температурах являются, по-видимому, сохранившие…

немногочисленные пары гидроксилов в группах

$$\begin{array}{ccc} OH & & OH \\ | & & | \\ -Si & -O- & Si- \\ | & & | \end{array}$$

или группы Si=O**. После адсорбции H_2O на таких центрах по схеме (7), дальнейшая адсорб…ия предпочтительно происходит на парах гидроксилов адсорбированных моле-

---

* По данным одной из наших ранних работ [2], можно было прийти к заключе…ию [14], что вода адсорбируется на поверхностных гидроксилах пористого стекла …еимущественно по схеме (3). Однако в работе [2] потери воды определялись по …ивой дегидратации, ход которой зависит от условий нагревания. При использова…и данных по потерям воды, относящихся непосредственно к адсорбционным опы…м [4], результаты хорошо согласуются со схемой (7).

** Группы >Si=O, могущие образоваться на поверхности дегидратированного про…ливанием SiO_2, должны легко гидратироваться:

$$>Si=O + H_2O \rightarrow >Si<^{OH}_{OH} \qquad [11]$$

кул воды, а не на изолированных одиночных гидроксилах силанольных групп, т
как естественно ожидать, что адсорбция молекулы воды с образованием двух водоро
ных связей по схеме (7) сопровождается бо́льшим выделением энергии, нежели адсор
ция воды с образованием одной такой связи по схеме (3). Это обстоятельство, по-вид
мому, и является причиной того, что при выдерживании пористого стекла, прокале
ного при 500—550° С в парах воды, полоса 3749 *см*$^{-1}$, отвечающая колебаниям О —
в изолированных поверхностных гидроксилах пористого стекла сохраняется в спе
тре [1].

В отличие от H_2O аммиак может адсорбироваться на отдельных группах ОН п
верхности пористого стекла, что наблюдается при спектроскопических исследовани
по исчезновению полосы 3749 *см*$^{-1}$ при адсорбции на прокаленном пористом стекле [8
В этом случае адсорбция приводит к уменьшению числа адсорбционных центров,
следовательно, изотерма адсорбции аммиака на прокаленном пористом стекле долж
быть выпуклой. Действительно, как это видно из рис. 4, прокаливание пористого стек
при 600° С не приводит к изменению характера изотермы адсорбции аммиака, и после
няя остается выпуклой.

Таким образом, если считать, как это следует из данных адсорбционных исслед
ваний, что адсорбционными центрами для молекул воды при адсорбции на порист
стекле и силикагеле являются па́ры гидроксилов в соответствии со схемой (7), то р
зультаты спектроскопических и адсорбционных исследований могут быть хорошо согл
сованы. Противоречия в результатах, полученных обоими методами, о которых гов
рилось в работе [1], обязаны в основном тому, что в спектроскопических работах
учитывались изменения состояния поверхности пористого стекла при прокаливани
исследования адсорбции производились только на поверхности уже в значительн
степени дегидратированной.

Академия наук СССР
Институт химии силикатов
Ленинград

Поступила
28.VI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Никитин, А. Н. Сидоров и А. В. Карякин, Журн. фи
химии, **30**, 117, 1956.
2. С. П. Жданов, ДАН, **68**, 99, 1949.
3. С. П. Жданов, ДАН, **100**, 1115, 1955.
4. С. П. Жданов, Статья в сборнике «Поверхностные химические соединения
их роль в явлениях адсорбции, Изд-во Москва, 1957.
5. Н. Г. Ярославский, Журн. физ. химии, **24**, 68, 1950.
6. Н. Г. Ярославский, Вест. ЛГУ, № 3, 55, 1950.
7. Н. Г. Ярославский, Статья в сборнике «Методы исследования структу
высокодисперсных и пористых тел.», Изд-во Москва, 1953.
8. А. Н. Сидиров, Журн. физ. химии, **30**, 995, 1956.
9. А. В. Киселев, Колл. журн., **2**, 17, 1936.
10. W. Stöber, Kolloid. Zs., **145**, 17, 1956.
11. С. П. Жданов и А. В. Киселев, Журн. физ. химии, **31**, 2213, 1957.
12. J. Shapiro, H. G. Weiss, Journ. Phys. Chem., 57, 219, 1953.
13. М. В. Волькенштейн, Молекулы и их строение, Изд-во АН СССР, 195
14. R. K. Iler, The Colloid Chemistry of Silica a. Silicates, New York, 1955.
15. М. М. Егоров, К. Г. Красильников, Е. А. Сысоев, ДАН, **108**, 103, 19

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 3

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ В СРЕДНИХ МАГНИТНЫХ ВОСПРИИМЧИВОСТЯХ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И СПИРТОВ

В. А. Зиборов, Ю. А. Пентин и В. М. Татевский

Представления о типах и подтипах связей в углеводородах, введенные одним из ноов [1—3], были с успехом использованы для анализа закономерностей в физико-мических свойствах и расчета ряда физико-химических свойств углеводородов раз-ных классов [3—6]. Вопрос о том, в какой мере эти представления приложимы анализу закономерностей в физико-химических свойствах и расчету физико-хи-ческих свойств других рядов органических соединений, до настоящего времени, видимому, почти не был рассмотрен за исключением вопроса о межатомных расстоя-ях [4]. Попытка расчета молекулярных объемов и плотностей одноатомных жирных ртов сделана нами в одной из наших предшествующих работ [6].

Анализ применимости указанных представлений и разработка соответствующей мы расчета физико-химических свойств других органических соединений (помимо певодородов) представляет и теоретический и практический интерес. В настоящей боте приводится основная формула, выведенная на базе представлений о типах и под-пах связей, для расчета физико-химических свойств производных парафиновых угле-дородов общей формулы

$$C_nH_{2n+2-k}X_k, \qquad (1)$$

X — одновалентная замещающая группа.

Для соединений этого строения одним из нас [7] была выведена формула, позво-ющая представить некоторое физико-химическое свойство P (молекулярный объем, фракцию, энергию диссоциации на свободные атомы и т. д.) через соответствующие рциальные свойства, приходящиеся на отдельные химические связи атомов и, в ко-чном счете, через числа химических связей C—C разных подтипов и некоторые личины, находимые из экспериментальных данных, которые, согласно схеме расчета, лжны сохранять приблизительно постоянные значения для всех соединений данного асса. Связи C—C разных подтипов для соединений строения (1) можно обозначить общем виде следующим образом:

$$C_i^k - C_j^l, \qquad (2)$$

е i и j указывают на первичность, вторичность, третичность или четвертичность леродных атомов, образующих связь (i, $j = 1, 2, 3, 4$), а индексы k и l показывают, олько групп X связано непосредственно с данным атомом углерода (k, $l = 0, 1, 2, 3$). сли обозначить число связей подтипа (2) через n_{ij}^{kl}, парциальную долю свойства P, оходящую на связь подтипа (2) через P_{ij}^{kl}, то формула для расчета физико-химиче-ого свойства P будет иметь вид

$$P = \sum n_{ij}^{kl} P_{ij}^{kl}, \qquad (3)$$

е суммирование производится по всем подтипам связей C — C. Числа n_{ij}^{kl} легко под-итываются по формуле строения, а величины P_{ij}^{kl} по теории должны быть постоян-ыми для веществ с данной замещающей группой X (X = F, Cl, Br, J, OH и т. д.).

Проверка формулы (3) может быть осуществлена определением величин P_{ij}^{kl} из раз-ых соединений вида (1) с данным заместителем или определением величин P_{ij}^{kl} из ной группы соединений данного класса и соответствием рассчитанных по этим по-

стоянным P_{ij}^{kl} значений свойства P с экспериментальными для других соедине данного класса. В настоящей работе такая проверка сделана для магнитных восп имчивостей одноатомных спиртов и для магнитных восприимчивостей некоторых па финовых углеводородов. Для магнитной восприимчивости формулу (3) удобнее пе писать в более привычных обозначениях:

$$\chi = \sum n_{ij}^{kl} \chi_{ij}^{kl}. \qquad ($$

В табл. 1 приведены вычисленные нами из экспериментальных данных [8] з чения постоянных χ_{ij}^{kl} для магнитных восприимчивостей парафиновых углеводоро, и спиртов*, в табл. 2 произведено сопоставление экспериментальных значений магн ных восприимчивостей некоторых парафиновых углеводородов и спиртов рассчит ных по формуле (3а) постоянными, приведенными в табл. 1. Как показывает р

Таблица 1

Значения постоянных χ_{ij}^{kl} для расчета магнитных восприимчивостей парафиновых углеводородов и спиртов

Постоянная	Значение постоянной $\chi_{ij}^{kl} \cdot 10^6$	Постоянная	Значение постоянной $\chi_{ij}^{kl} \cdot 10^6$
χ_{12}^{00}	20,03	χ_{12}^{01}	22,85
χ_{13}^{00}	17,34	χ_{13}^{01}	19,20
χ_{22}^{00}	11,35	χ_{22}^{01}	14,01
χ_{23}^{00}	8,95	χ_{23}^{10}	11,95
χ_{33}^{00}	6,44	χ_{23}^{01}	10,66
χ_{12}^{10}	24,27		

Таблица 2

Экспериментальные [8] и рассчитанные по (3а) значения магнитной восприимчивос парафиновых углеводородов и спиртов

Наименование	$\chi \cdot 10^6$ по [8]	$\chi \cdot 10^6$ расчет по (3а)	Наименование	$\chi \cdot 10^6$ по [8]	$\chi \cdot 10^6$ расче по (3а
н-Гексан	74	74,10	*н*-Гептанол	89	89,7
2,3-Диметилбутан	75,8	75,81	2-Метилгексанол-3	92,3	92,0
н-Гептан	85,5	85,45	2,4-Диметилпентанол-3	93	93,2
н-Октан	97	96,80	*н*-Октанол	101,6	101,0
3-Метилгептан	98	98,00	3-Метилгептанол-3	104	103,2
2,3-Диметилгексан	98,8	98,79	2,5-Диметилгексанол-2	103,4	104,0
н-Нонан	108	108,15	2,5-Диметилгексанол-3	104	104,2
н-Пропанол	45	44,30	2,5-Диметилгексанол-5	115,5	115,5
н-Бутанол	56,4	55,65	2-Метилоктанол-4	114,5	114,3
н-Пентанол	66,8	67,00	2,6-Диметилгептанол-4	115,2	115,3
н-Гексанол	78,5	78,35	2,4-Диметилоктанол-4	127,5	128,1
н-Метилпентанол-4	80,5	80,50	5-Бутилнонанол-5	159,5	160,1

* Всех постоянных χ_{ij}^{kl} (для всех возможных значений i, j, k и l) вычислить по нельзя из-за отсутствия экспериментальных данных по магнитным восприимчивост углеводородов и спиртов разных типов разветвлений и замещений. Поэтому вычисле могли быть только некоторые из возможных величин χ_{ij}^{kl} и соответственно рассчита могли быть (табл. 2) магнитные восприимчивости углеводородов и спиртов толь некоторых видов разветвлений и замещений.

смотрение табл. 2, сходимость экспериментальных и рассчитанных значений магнитной восприимчивости вполне удовлетворительная. Схема расчета, изложенная выше, отображает экспериментальные данные лучше известной схемы Паскаля и ее последующих модификаций [8] и не содержит аддитивных постоянных, не имеющих физического объяснения, как это имеет место в схеме Паскаля. Следовательно, общие теоретические соображения о приблизительном постоянстве парциальных физико-химических величин (имеющих характер факторов емкости), положенные в основу нашей схемы расчета удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными и по отношению к магнитной восприимчивости не только парафиновых углеводородов, но и спиртов.

Таким образом, возможности объяснения и предсказания значений физико-химических свойств органических соединений, даваемые развитыми нами теоретическими представлениями, оказываются несравненно шире, чем это было доказано ранее как в отношении круга охватываемых ими соединений, так и в отношении круга физико-химических свойств. Значения постоянных χ_{ij}^{kl}, приведенные в табл. 1, дают возможность рассчитать значения магнитных восприимчивостей десятков изомерных парафиновых углеводородов и спиртов с удовлетворительной точностью.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
17.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Татевский, ДАН, **74**, 287; **75**, 819, 1950.
2. В. М. Татевский, Вестн. МГУ, № 10, 53, 1950.
3. В. М. Татевский. Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах, Изд-во МГУ, 1953.
4. В. М. Татевский, Уч. зап. МГУ, вып. 17, Неорганическая и физическая химия, Изд-во МГУ, 1955, стр. 235—259.
5. В. М. Татевский, ДАН, **109**, 131, 1956.
6. В. М. Татевский и Ю. А. Пентин, Вестн. МГУ, № 2, 21, 1956.
7. Ю. А. Пентин, ДАН, **119**, 106, 1958.
8. Я. Г. Дорфман, Магнитные свойства и строение вещества, ГИТТЛ, Москва, 1955.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958 №

О ВЛИЯНИИ ХЛОРФЕНОКСИУКСУСНЫХ КИСЛОТ НА КАТАЛАЗНУЮ АКТИВНОСТЬ УГЛЯ

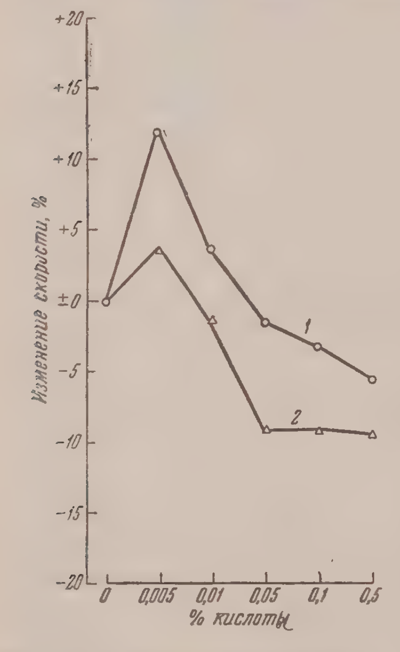
И. К. Цитович

Хлорфеноксиуксусные кислоты, нашедшие применение в сельском хозяйст стали в последнее время объектом разносторонних химических и физико-химическ исследований [1, 2].

И. А. Зубович и Н. И. Кобозев изучили влияние различных доз 2,4-дихлорф оксиуксусной кислоты (а также ряда других соединений) на каталазную активно ионноадсорбционных катализаторов (Fe^{3+}, Ag^{+} или Cu^{2+}, адсорбированные на уг Было найдено, что малые дозы 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты активируют большие — дезактивируют эти катализаторы [2].

Однако активированные угли обладают собственной каталазной активност т. е. каталитически ускоряют разложение перекиси водорода.

Учитывая свойство активированных углей адсорбировать хлорфеноксиуксус кислоты, уже используемое практически [3], мы поставили себе задачу исследова влияние 2,4-дихлорфеноксиуксусной и 2-м тил, 4-хлорфеноксиуксусной кислот на к талазную активность самого угля.



Кривые влияния хлорфеноксиуксусных кислот на каталазную активность угля: *1*—2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота; *2* — 2-метил, 4-хлорфеноксиуксусная кислота

Для проведения экспериментов испол зовался активированный березовый об золенный уголь, который в предварительн опытах показал хорошо выраженную ка лазную активность.

Перед проведением опытов определ лась собственная каталазная активнос угля. Затем в различных вариантах на уго адсорбировались из водных растворов стр определенные концентрации 2,4-дихлорфе ксиуксусной или 2-метил, 4-хлорфеноксиу сусной кислот (в виде натриевых солей). Ч рез 20 мин., т. е. по окончании адсорбци определялась каталазная активность угл несущего на себе известные количества хло феноксиуксусных кислот. Сравнение пол ченных данных позволяло судить о наличи тормозящего или ускоряющего действия п различных концентрациях этих кислот.

Для каждого опыта брались 1 *г* актив рованного угля и 5 *мл* 3%-ного раство H_2O_2, которые, таким образом, были пост янными компонентами систем. Варьиров лись только концентрации хлорфеноксиукс сных кислот на угле — от 0,005 до 0,5% Каталазная активность определялась газоме рическим методом при 20°. Во всех варианта наблюдалась хорошая воспроизводимость р зультатов. Пероксидазные процессы не изуч лись, так как при описанных условиях он не могли иметь существенного значения.

Из приведенных на рисунке данных ви но, что нанесение хлорфеноксиуксусны кислот на уголь приводило к ощутимом изменению его каталазной активности. Ха рактер наблюдаемых изменений зависел от количества кислот, адсорбированных углем Концентрации 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты порядка 0,005—0,01% оказалис активирующими. В случае 2-метил, 4-хлорфеноксиуксусной кислоты положительн действие давала только концентрация в 0,005%. При более высоких концентрация обоих соединений наблюдалась дезактивация угля, т. е. торможение каталазной а тивности его. Таким образом, имел место известный параллелизм влияния 2,4-дихлор феноксиуксусной и 2-метил, 4-хлорфеноксиуксусной кислот на каталазную активност

угля: начиная с концентраций 0,01—0,05%, обе хлорфеноксиуксусные кислоты уже не оказывали активирующего действия на уголь.

Если в гомогенных и микрогетерогенных (коллоидных) системах скорость процесса, как правило, постепенно растет с увеличением концентрации катализатора, то в исследуемых системах максимум положительного действия наблюдается при очень малых концентрациях хлорфеноксиуксусных кислот, после чего наступает переход к отрицательному эффекту.

В этом смысле характер влияния хлорфеноксиуксусных кислот на каталазную активность угля оказывается аналогичным действию ряда органических веществ (рост активирующих веществ, ароматических кислот и оксикислот) на каталазную активность ионно-адсорбционных катализаторов [2]. Однако в случае ионно-адсорбционных катализаторов ускорение или торможение каталазной активности их хлорфеноксиуксусными кислотами бывает выражено гораздо сильнее, чем в наших опытах с активированным углем.

Это заставляет предположить, что найденное нами влияние хлорфеноксиуксусных кислот относится, по-видимому, не столько к самому углю, сколько к остаткам находящихся на нем металлов.

Таким образом, наши наблюдения еще раз подтверждают данные других авторов о том, что хлорфеноксиуксусные кислоты в известных концентрациях могут ускорять или тормозить некоторые каталитические процессы.

Кубанский сельскохозяйственный институт
Краснодар

Поступила
18.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Мельников, Ю. А. Баскаков, К. С. Бокарев, Химия гербицидов и стимуляторов роста растений, Госхимиздат, 1954.
2. И. А. Зубович и Н. И. Кобозев, Биохимия, 16, вып. 1, 12, 1951.
3. E. H. Lucas, C. L. Hamner, Science, 105, 340, 1947.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

УСТАНОВЛЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ И РОЛЬ ГРАВИТАЦИИ

В. П. Скрипов

Целью настоящей статьи является обсуждение особенностей, наблюдаемых п установлении равновесия вблизи критической точки в системе жидкость — пар.

Еще Голицын заметил [1], что после исчезновения мениска в запаянной труб долгое время происходит перераспределение плотности вещества по высоте труб С тех пор изучением вертикального распределения плотности вещества занимал много исследователей [2—5]. Постановка опытов вблизи критической точки и трактовка требуют учета ряда специфических факторов, которые в других услови являются несущественными. Сюда относится, например, изменение гравитацион потенциала по высоте трубки.

Рассмотрение результатов опытов приводит к следующим выводам.

1) Вблизи критической точки установление равновесия в системе происход медленно. Если при нагревании выше критической температуры не применять сил ного размешивания вещества, то для установления равновесного распределения пл ности вдоль трубки требуется несколько суток непрерывного термостатирования [3, 4 На месте мениска образуется переходный диффузный слой. Размешивание намно сокращает время установления.

2) Существенное значение вблизи критической точки имеет гравитационн эффект, особенно в вертикальных трубках большой длины l. Малость изменения гр витационного потенциала вдоль трубки gl компенсируется ростом сжимаемости в щества

$$\beta_{\text{т}} = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{\text{т}}.$$

Это вызывает сжатие нижних слоев вещества под действием веса верхни слоев. Равновесная плотность оказывается непрерывной функцией высоты. Сам возможность наблюдения исчезновения мениска внутри трубки при разной плотност заполнения связана с действием гравитации. На это обратил внимание еще А. Г. Ст летов [6]. Строго говоря, критические условия ($T=T_{\text{к}}$, $p=p_{\text{к}}$, $v=v_{\text{к}}$) могут выполнятьс лишь на некоторой определенной высоте трубки, зависящей от плотности заполнени Исчезновение мениска у вершины трубки соответствует максимальной плотности з полнения, а исчезновение мениска у дна трубки — минимальной плотности. При все промежуточных плотностях мениск исчезает внутри трубки при одинаковой темпера туре, которую следует считать критической.

Невнимание к этому обстоятельству вызвало ошибочные заключения. Некоторы исследователи получили кривую сосуществования жидкость — пар с плоской верши ной и толковали ее как истинную кривую сосуществования. Такой результат стави под сомнение правильность классических взглядов на критические явления, но вполн соответствовал теории Майера [7].

Убедительный опыт, выясняющий роль гравитации, был сделан Вайнбергером Шнейдером [5] с ксеноном. Кривая сосуществования снималась один раз при верти кальном расположении трубки, другой раз при горизонтальном. Длина трубки 19 *с* ее внутренний диаметр 1,4 *см*. Если в первом случае кривая имеет растянутую пло скую вершину, то во втором случае вершина оказывается закругленной, как этого тр бует классическая теория.

Баер показал [8], что и с количественной стороны наблюдаемое выше критическо температуры распределение плотности вещества по высоте удовлетворительно объяс няется действием гравитации.

3) При «включении» гравитационного поля установление равновесного распреде ления плотности вещества в закритическом состоянии может длиться более часа: че ближе температура и средняя плотность к критическим значениям, тем время установ ления больше. Хотя нельзя осуществить выключение гравитационного поля, но в на шем случае применение размешивания приводит к выравниванию плотности вдол трубки, и в этом смысле оно соответствует выключению поля. Прекращение размеши вания соответствует включению тяготения. Если бы вещество имело структуру, сход ную со структурой обычного газа или жидкости, то равновесие устанавливалось б практически мгновенно и сопровождалось лишь неравномерным механическим сжа

ем слоев вещества в соответствии с их сжимаемостью и весом выше лежащих слоев. аблюдаемое на опыте большое время установления [9] может быть понято только связи со структурными изменениями, которые происходят вблизи критической точки. и изменения обусловлены ростом флуктуаций плотности и соответствуют переходу щества в особое высокодисперсное состояние. Такой взгляд на природу критического стояния впервые был высказан Смолуховским [10], а в последние годы развивается работах В. К. Семенченко [11]. Опыты по распространению света в веществе [9, , 13] подтверждают существование микронеоднородной структуры вблизи критиской точки.

4) Присутствие примесей усложняет явления, наблюдающиеся вблизи критической чки, но систематически этот вопрос не изучен. Мнение Д. Л. Тимрота [14], что обсужемые особенности в поведении вещества существенно зависят от различия в изотопм составе молекул, нельзя считать сколько-нибудь обоснованным. Авторы, использавшие в качестве индикаторов радиоактивные изотопы, например Xe^{127} (при изунии ксенона [5]), исходили из предположения, что концентрация радиоактивного отопа является мерой локальной плотности вещества. По-видимому, это предполоение оправдывается при достигнутой точности измерений.

Рассмотрим с теоретической стороны вопрос об установлении равновесия вблизи итической точки. Если приближаться к ней со стороны двухфазной области, то пое повышения температуры свойства жидкости и насыщенного пара сближаются и ановятся тождественными в самой критической точке. Соседство сосуществования ух фаз проявляется здесь в аномально высокой сжимаемости вещества $\beta_т \to \infty$, разделение системы на макроскопические фазы уже невозможно. Такой рост сжиемости свидетельствует о том, что равновесие вещества относительно изотермических менений плотности близко к безразличному равновесию.

Установление равновесия при нагреве системы до близкой закритической темратуры происходит очень медленно, так как мала причина, вызывающая перераспреление плотности вещества. Этой причиной является неравенство химических потеналов в верхней и нижней частях трубки.

Рассмотрим вещество в вертикальной цилиндрической трубке длины l при $T > T_к$. скольку нас интересуют состояния, близкие к критическому, то равновесное раседеление плотности по высоте имеет сложный характер вследствие действия гравиции. Разобьем вещество на n горизонтальных слоев одинаковой высоты l/n. В пре-лах каждого слоя плотность и давление считаются одинаковыми. Равновесное раседеление плотности характеризуется числами $\rho_i^0 = \dfrac{1}{v_i^0}$, $i = 1, 2, \ldots, n$; v_i — удельный ъем.

При фиксированных объеме и температуре необходимое условие термодинамичеого равновесия системы может быть записано как равенство нулю вариации свободй энергии $F = \sum_{i=1}^{n} F_i$. Вводя полный термодинамический потенциал $\Phi = \sum_i \Phi_i = \sum_i \rho_i \Delta V \mu_i$, где ΔV — объем одного слоя, μ_i — химический потенциал в i-м слое, ссчитанный на 1 г вещества, имеем

$$F = \sum_i \Delta V (\rho_i \mu_i - p_i), \tag{1}$$

$$\delta F = \sum_i \Delta V \mu_i^0 \delta \rho_i + \sum_i \Delta V (\rho_i^0 \delta \mu_i - \delta p_i) = 0. \tag{2}$$

ьируемое состояние является равновесным, но при равновесии химические потенлы всех слоев равны

$$\mu_1^0 = \mu_2^0 = \ldots = \mu_n^0 = \mu^0.$$

рвая сумма в (2) обращается в нуль $\mu^0 \sum_i \Delta V \delta \rho_i = \mu^0 \delta M = 0$, так как масса M вества в трубке неизменна. Вариацию химического потенциала при $T = \text{const}$ легко разить через вариацию давления:

$$\delta \mu_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_т \delta p_i = v_i \delta p_i. \tag{3}$$

В свою очередь, вариацию давления можно записать через вариацию удельн объема:

$$\delta p_i = \left(\frac{\partial p}{\partial v_i}\right)_T \delta v_i.$$

Тогда условие равновесия (2) примет вид

$$\sum_i \left(\frac{v_i}{v_i^0} - 1\right)\left(\frac{\partial p}{\partial v_i}\right)_T \delta v_i = 0.$$

Строго это условие выполняется только при истинном равновесии: $v_i = v_i^0$, $i = 1, 2, \ldots, n$. Но приближенно оно имеет место и для $v_i \neq v_i^0$, если $(\partial p/\partial v)_T \to 0$, т. е. вбли критической точки. В последнем случае можно говорить о заторможенном равновес Для критической точки $(\partial p/\partial v)_T = 0$ и $(\partial^2 p/\partial v^2)_T = 0$ В. К. Семенченко [15] обра внимание на то, что и для близких закритических изотерм выполняются услов $(\partial p/\partial v)_T \neq 0$, $(\partial^2 p/\partial v^2)_T = 0$ обеспечивающие медленность изменения $(\partial p/\partial v)_T$ в окре ности критической точки при малости самой этой величины. Неудивительно поэто что при нагреве двухфазной системы без размешивания происходит как бы «замо живание» докритического распределения плотности.

Кинетика процесса установления также тесно связана с изменением химическо потенциала вещества вдоль трубки. В общем случае поток вещества через задан сечение определяется [16] выражением

$$I = -\alpha T \operatorname{grad}\frac{\mu}{T} - \frac{\beta}{T}\operatorname{grad} T,$$

где α, β — кинетические коэффициенты.

Рассмотрим частный случай, когда $\operatorname{grad} T = 0$, $\operatorname{grad}\mu = (\partial\mu/\partial x)_T$. Ось x направ вертикально вверх, $x = 0$ соответствует дну трубки. С учетом поля тяготения $\mu = \mu' + gx$, где μ' — обычное значение химического потенциала, рассчитанного на 1 г щества. Воспользовавшись (3) и (4), запишем $(\partial\mu'/\partial x)_T = v\,(\partial p/\partial v)_T \left(\frac{dv}{dx}\right)$. Тогда

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial x}\right)_m = v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_m \left[\frac{dv}{dx} + \frac{g}{v\,(\partial p/\partial v)_m}\right].$$

Но $-g/v\,(\partial p/\partial v)_T$ есть вертикальный градиент удельного объема для равновесного ра пределения вещества в поле тяжести [17], так как

$$dv^0 = -\frac{g}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dx = \beta_T dx.$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial x}\right)_m = v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \left[\frac{dv}{dx} - \frac{dv^0}{dx}\right] = v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \Delta\,\frac{dv}{dx},$$

$$I = -\alpha v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_m \Delta\,\frac{dv}{dx}.$$

Величину $-\alpha v(\partial p/\partial v)_T$ можно трактовать как коэффициент диффузии D^*. Его относ тельное изменение в окрестности критической точки нетрудно оценить, пользуя $p - V - T$ данными.

Посмотрим, что дает в этом случае уравнение Ван-дер-Ваальса. Возьмем е в приведенной форме

$$\pi = \frac{8\tau}{3\varphi - 1} - \frac{3}{\varphi^2},$$

тогда

$$D^{**} = -\varphi\left(\frac{\partial\pi}{\partial\varphi}\right)_\tau = \frac{24\tau\varphi}{(3\varphi - 1)^2} - \frac{6}{\varphi^2},$$

где

$$D^{**} = (p_к/\alpha)\,D^*.$$

олагая $\varphi = 1$, получим $D^{**} = 6(\tau - 1)$. При $\tau \to 1$ $D^{**} \to 0$, как линейная функия $\tau - 1$.

Баер [8] обработал большой экспериментальный материал для углекислоты, естифтористой серы и ксенона. Он получил выражение для производной $\pi/\partial\varphi)_\tau$ вблизи критической точки, которое при $\varphi = 1$ дает

$$D^{**} = -\varphi\left(\frac{\partial\pi}{\partial\varphi}\right)_\tau = -4{,}7(\tau - 1),$$

о не сильно отличается от значения по уравнению Ван-дер-Ваальса.

В наших рассуждениях предполагалось, что по условиям опыта не возникает нвективного переноса. Именно такой случай имеет место при нагреве двухфазной стемы без размешивания до $T > T_к$. Установление равновесия носит диффузионный рактер. Это особый вид диффузионного процесса, связанный с возможностью непреывных изменений плотности при $(\partial p/\partial v)_m \to 0$.

Резкое уменьшение скорости диффузии наблюдается [18] у двойных жидких смей вблизи критической точки растворения. Химический потенциал перестает завить от концентрации раствора, и диффузия практически прекращается, несмотря на ществование градиента концентрации.

Механизм установления равновесия при «включении» гравитационного поля едставляется более сложным по сравнению с разобранным выше случаем перехода двухфазного состояния к закритическому состоянию. Он связан, во-первых, с бырым сжатием нижних слоев вещества и, во-вторых, с медленной седиментацией льных уплотнений и разрежений флуктуационного происхождения.

Равновесное распределение плотности по высоте определяется из (7) и существенно висит от сжимаемости вещества. Статистическим аналогом сжимаемости является едняя квадратичная флуктуация удельного объема

$$\beta_T = \frac{\overline{(v - \bar{v})^2}}{\bar{v}kT}.$$

ри $T \to T_к$ сжимаемость растет вместе с ростом флуктуаций. Средние размеры и еднее время жизни локальных сгущений и разрежений также возрастают. Действием авитации сгущения и разрежения могут пространственно разделяться. Это вносит обратимость в процесс образования флуктуаций и приводит к перераспределению отности. На некоторой высоте трубки сосредоточивается зона максимальных флукаций. Она заметна по интенсивной опалесценции [5]. При равновесии седиментаонный поток должен компенсироваться диффузионным потоком. Оптические наюдения [9] подтверждают существование процесса седиментации вблизи критической чки после размешивания. Наша трактовка явления близка к той, которую дают торы [9], но их опыты не могут служить бесспорным доказательством этих представний, так как размешивание не вполне эквивалентно выключению тяготения.

В заключение отметим плодотворность идей В. К. Семенченко, касающихся кричеcкого состояния и закритических переходов. Теория В. К. Семенченко позволяет только объяснить относящиеся сюда известные факты, но и предсказать существоние новых эффектов [19, 20].

Уральский политехнический
институт им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступила
14.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

. B. Galitzin, Über den Zustand der Materie in der Nähe des kritischen Punktes, Strassburg, 1893.
. O. Maass, Chem. Rev., 23, 17, 1938.
. D. Atack, W. G. Schneider, Journ. Phys. Coll. Chem., 54, 1323, 1950.
. H. L. Lorentzen, Acta chem. scand., 7, 1335, 1953.
. W. G. Schneider, Les changements de phase, Paris, 1952.
. А. Г. Столетов, Собрание сочинений, т. 1, Гостехиздат, 1939.
. Дж. Майер и М. Гепперт-Майер, Статистическая механика, ИИЛ, М., 1952.
. H. D. Baehr, Zs. Electrochem., 58, 416, 1954.
. F. E. Murray, S. G. Mason, Canad. Journ. Chem., 33, 1399, 1955.
. M. V. Smoluchowski, Ann. d. Phys., 25, 205, 1908.
. В. К. Семенченко, Журн. физ химии, 21, 1461, 1947; 26, 1337, 1952.

12. L. G. Blosser, H. G. Drickamer, Journ. Chem. Phys., 19, 1244, 1951.
13. В. П. Скрипов и Г. П. Николаев, Оптика и спектроскопия, 1, 1020, 19
14. Д. Л. Тимрот, Труды МЭИ, вып. 25, 1955.
15. В. К. Семенченко, ДАН, 92, 625, 1953; 99, 1045, 1954.
16. К. Денбиг. Термодинамика стационарных необратимых процессов, ИИЛ, 1954.
17. Дж. Р. Партингтон и А. В. Раковский, Курс химической термо намики, Гостехиздат, М.—Л., 1932.
18. И. Р. Кричевский и Ю. В. Цеханская, Журн. физ. химии, 30, 23 1956.
19. В. П. Скрипов и В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, 29, 174, 19
20. В. К. Семенченко и М. Азимов, Журн. физ. химии, 30, 1821, 1956.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
'. XXXII 1958 № 3

РАДИОЛИЗ РАСТВОРОВ ПЕРЕКИСИ ТРЕТИЧНОГО БУТИЛА

В. А. Кронгауз и Х. С. Багдасарьян

Ранее нами было показано [1], что при облучении γ-лучами растворов перекиси ензоила в бензоле происходит передача первично поглощенной энергии от возбужден-ых молекул бензола к молекулам перекиси. В результате этого количество распав-иейся перекиси во много раз больше, чем можно было ожидать, исходя из предположе-ия о неизбирательном поглощении энергии каждым компонентом смеси. При радио-изе растворов перекиси бензоила в циклогексане и этилацетате передача энергии от астворителя к перекиси не происходит.

Представляло интерес выяснить, связана ли способность перекиси бензоила во-принимать энергию возбуждения от молекул бензола с наличием слабой перекисной вязи или с ароматическим строением молекулы перекиси.

Нами было показано [1], что бензойный ангидрид также обладает способностью оспринимать энергию от возбужденчых молекул бензола. Так как строение молекулы ензойного ангидрида аналогично строению молекулы перекиси бензоила, но в отличие т нее не имеет перекисной связи, то можно полагать, что переход энергии от бензола перекиси бензоила не связан непосредственно с наличием в ее молекуле слабой пере-исной связи.

Для подтверждения этого предположения нами исследован радиолиз алифатиче-кой перекиси третичного бутила в растворах бензола и циклогексана.

Перекись третичного бутила синтезировалась из третичного бутилового спирта 2] (d_4^{20} перекиси 0,796 n_D^{25} 1,3872).

Концентрация перекиси в растворах определялась по количеству выделившегося ода при нагревании исследуемых растворов с концентрированной HJ в уксуснокислой реде в атмосфере CO_2 [3]. Растворы облучались в вакууме. Концентрация растворов оставляла 0,02—0,5 *моль/л*.

При облучении γ-лучами Co^{60} (активность источника 25 кюри, интенсивность блучения 30 рентген/сек) не наблюдалось заметного распада перекиси третичного утила как в бензоле, так и в циклогексане при максимальной общей дозе — $7{,}5 \cdot 10^6$ ентген. Зная содержание перекиси в растворе и учитывая максимальную воз-ожную ошибку при определении концентрации перекиси, можно показать, что коли-ество распавшейся перекиси третичного бутила не превышает 50 молекул на 100 eV нергии, поглощенной самой перекисью.

Для более точной оценки выхода разложения перекиси бензольный раствор ее концентрация 0,125 *моль/л*) облучался в источнике активностью 1400 кюри (интенсив-ость облучения составляла 200 рентген/сек). При общей дозе $62 \cdot 10^6$ рентген концент-ация раствора снизилась на 15%, что соответствует радиационному распаду 17 моле-ул перекиси на 100 eV поглощенной ею энергии.

Для сравнения отметим, что радиационный выход разложения перекиси бензо-ла на 100 *e*V поглощенной перекисью энергии составляет 40 молекул при условии тсутствия цепного распада и передачи энергии от растворителя. При наличии пере-ачи энергии возбуждения от растворителя радиационный выход резко возрастает составляет для концентрации 0,1 *моль/л* 250 молекул на 100 eV энергии, поглощен-ой перекисью [1]. Этот выход значительно превышает то число молекул перекиси, оторое может распасться при условии, что все 100 eV поглощенной ею энергии идут ез потерь на разрыв —О—О-связи.

Низкий радиационный выход распада перекиси третичного бутила в бензоле и иклогексане позволяет заключить, что переход энергии от растворителя к перекиси е происходит.

Сопоставляя все полученные нами данные, можно высказать предположение, что бнаруженная нами ранее особо эффективная передача энергии возбуждения проис-одит лишь в тех случаях, когда оба компонента раствора имеют ароматическое троение.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
21.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

. В. А. Кронгауз, Х. С. Багдасарьян, ДАН, 114, 829, 1957.
. N. A. Milas, D. M. Surgenor, Journ. Amer. Chem. Soc., 68, 206, 1946.
. F. H. Dickey, J. H. Raley, W. E. Waugham, Ind. Eng Chem., 41, 1674, 1949.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ КОГЕЗИИ НАТУРАЛЬНОГО И СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОЛИИЗОПРЕНОВЫХ КАУЧУКОВ

А. Г. Шварц

Последние годы работники промышленности синтетического каучука система-тически создают новые типы полимеров. Исследование основных физико-химических ха-рактеристик полимеров, определяющих их физико-механические свойства, име-ет поэтому особенно большое значение. Известно, что энергия межмолекулярного вза-имодействия является одной из таких физико-химических характеристик. В настоящ-ей работе определялась удельная энергия когезии, являющаяся мерой межмолекулярно-го взаимодействия полимеров, натурального и синтетического полиизопреновых кау-чуков (смокед-шитса и СКИ).

Образцы ненаполненных вулканизатов состава каучук 100,0; сера 1,0; альта-[кс] 4,0; окись цинка 3,0; стеарин 1,0 вулканизовались при 143° С в течение 50 мин. И[з] пластин толщиной 0,8 *мм* вырубались полоски шириной 8 *мм* и длиной рабоче-го участка 50 *мм*. После набухания указанных образцов в вазелиновом масле до достиже-ния равновесия определялась зависимость удлинения от нагрузки при простом раст-яжении. Образцы нагружались последовательно грузом в 100, 150, 200 *г* и более. Чер-ез час после приложения нагрузки замерялось удлинение образца*. Параллельно исп-ытывалось три образца. Полученные данные были использованы для определения фун-кции Ф по следующему уравнению [1]:

$$\Phi = \frac{1}{2} f A_0^{-1} v_2^{1/3} (\lambda - \lambda^{-2})^{-1}, \qquad (1)$$

где f — нагрузка, требуемая для растяжения набухшего вулканизата при относител-ьном удлинении λ; A_0 — площадь поперечного сечения ненабухшего исходного образца; v_2 — объемная доля каучука в набухшем вулканизате.

Функция Ф, с одной стороны, зависит от степени набухания образца и, с другой стороны, определяет число поперечных связей в вулканизате.

$$\Phi = C_1 + \lambda^{-1} C_2 = \frac{1}{2} \rho_к R T M_c^{-1} \qquad (2)$$

$\rho_{ср}$ — плотность каучука, M_c — средний молекулярный вес цепочки полимера межд[у] поперечными связями, T — температура образца в K°, C_1 и C_2 — константы.

Графическое решение зависимости $\Phi = C_1 + \lambda C_2^{-1}$ позволяет определить значени[е] C_1. Как показали Гумбрелл, Муллинс и Ривлин [2] при $v_2 = 0{,}25$, C_2 убывает до нул[я] и

$$C_{1оп} = \frac{1}{2} \rho_к R T M_c^{-1}. \qquad (3)$$

В нашей работе значения v_2 для вулканизатов натурального каучука было 0,255—0,257 и для СКИ 0,244—0,250. Соответственно для образцов вулканизатов из смокед-шитса значения константы C_1 были 1,73, 1,77 и 1,78; образцов вулканизатов и СКИ соответственно 1,40; 1,42 и 1,41.

Рассчитанное по формуле (3) среднее значение молекулярного веса M_c вулканизата из натурального каучука 6500, для вулканизата из СКИ —8200.

После получения данных о пространственной сетке вулканизатов определялас[ь] характеристика взаимодействия каучука и растворителя (параметр μ) по известному уравнению Флори [3]:

$$\ln\left(1 + \frac{1}{Q}\right) - (1+Q)^{-1} - \mu (1+Q)^{-2} - \frac{M_c}{\rho_к V_р} \left[(1+Q)^{-1/3} - \frac{1}{2}(1+Q)^{-1}\right] = 0, \qquad (4)$$

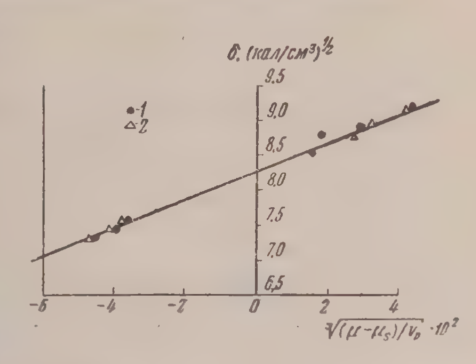
* Контрольные замеры через 24 часа давали практически те же значения удлинения.

..е V_p — молярный объем растворителя, Q — равновесная степень набухания (отно-..ение объема поглощенного растворителя к объему собственно каучука в набухшем ..бразце).

Экспериментальные значения максимума набухания и рассчитанные по уравнению ..) значения параметра μ для ряда растворителей приведены ниже в таблице.

Из таблицы следует, что величины ..араметра μ для вулканизатов НК и ..КИ имеют очень близкие значения.

На основе полученных данных ..ыла построена зависимость параметра ..астворимости δ (*кал/см*^{3})$^{1/2}$ от вели-..ины $\sqrt{(\mu - 0{,}25)/V_p}$ (рисунок).



Как нами было показано ранее [4], ..рямая, построенная в данных коорди-..атах, отсекает на оси ординат отре-..ок, соответствующий корню квадрат-..ому из удельной энергии когезии ..аучука. Как видно из рисунка, точ-..и, соответствующие набуханию вулка-..изатов НК (*1*) и СКИ (*2*), в приведенных .. таблице растворителях легли на одну ..рямую, которая пересекает ось ординат .. точке 8,3 (*кал/см*^{3})$^{1/2}$. Точность получен-..ого значения $\delta_к$ определяется в данном случае ошибкой опыта по нахождению равно-..есной степени набухания ($\sim$1,0%). Соответственно, удельная энергия когезии изучен-..ых каучуков 68,0—69,0 *кал/см*^{3}. Следовательно, натуральный каучук смокед-шитс .. синтетический полиизопреновый каучук СКИ, несмотря на различное содержание

Взаимодействие каучуков с растворителями

Растворители	Параметр растворимости δ, $\left(\frac{кал}{см^3}\right)^{1/2}$	Вулканизат НК		Вулканизат СКИ	
		макс. набухан.	параметр,	макс. набух.	параметр
		Q	μ	Q	μ
..ензол	9,15	4,15	0,416	4,65	0,414
..олуол	8,90	4,72	0,340	5,04	0,354
..Ксилол	8,75	4,78	0,290	5,26	0,338
..етыреххлористый углерод	8,50	5,60	0,273	5,95	0,250
..-Октан	7,55	2,47	0,478	2,62	0,493
..-Гептан	7,45	2,62	0,477	2,69	0,496
..-Гексан	7,30	2,20	0,538	2,36	0,542

..вязей *цис*- и *транс*- 1—4, а также связей 3—4 [5], обладают одинаковым межмоле-..улярным взаимодействием. Однако не исключено, что влияние различия структур ..казанных каучуков находится за пределом точности данного метода.

Таким образом показано, что удельная энергия когезии НК и СКИ, определен-..ая методом набухания, одинакова, несмотря на определенное различие структур ..казанных каучуков.

Институт шинной промышленности

Поступила 23.V.1957

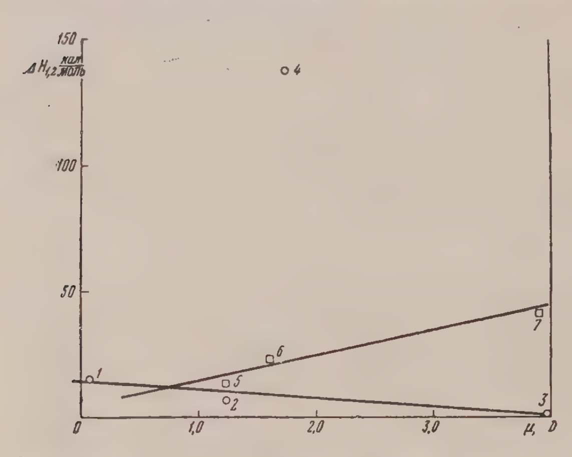
ЛИТЕРАТУРА

.. R. Rivlin, Phil. Trans., A 243, 251, 1951.
.. S. Gumbrell, L. Mullins, R. Rivlin, Trans. Farad. Soc., 49, 1495, 1953.
.. P. Flory, Journ. Chem. Phys., 18, 108, 1949.
.. А. Г. Шварц, Колл. журн., 19, № 3, 1956.
.. Б. Долгоплоск, Вестн. АН СССР, 12, 3, 1956.

ТЕПЛОТА СМЕШЕНИЯ И ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ МОЛЕКУЛ КОМПОНЕНТОВ

А. Е. Луцкий, Е. М. Обухова и Б. Г. Петренко

Статистические теории смесей неэлектролитов [1, 2] предполагают нали определенной связи между теплотой смешения $\Delta H_{см}$ и разницей в свойствах молек компонентов — их размере $v_м$, форме ф, поляризуемости α и дипольном моменте При этом при равном размере сферически симметричных молекул и равных силах сц ления или для случая, когда различиями первой степени в силах сцепления мож пренебречь, знак $\Delta H_{см}$ должен совпадать со знаком Δv — изменения объема при с шении [1—3]. Для смесей веществ с почти равными $v_м$ молекул, но резко отличающ ся по силам сцепления меж ними (что равносильно при т же термодинамических услови различию в α и μ) знаки ΔH и Δv могут быть противопол ными [4—6]. При подборе сист для проверки этих предпол жений пользуются, однако, значениями соответствующ свойств молекул, а разли ного рода макрофизически свойствами тел: вместо $v_м$ молярным объемом, вместо и μ — разницей в температ рах кипения компонентов см си и др. В результате в ря случаев сравниваются систем обладающие лишь кажущим сходством или различием тех или иных свойствах мол кул [4, 5, 7—9].



Зависимость от μ теплоты смешения бензола с C_6H_5X: *1* — X = C_2H_5; *2* — X = OCH_3; *3* — X = CN; *4* — X = CH_2OH; *5* — X = OC_2H_5; *6* — X = $N(CH_3)_2$; *7* — X = NO_2

В целях обнаружени действительного влияния ра ницы в силах сцепления м лекул компонентов на $\Delta H_{см}$ были определены значения $\Delta H_{см}$ при 20°C бинарны смесей бензола в качестве компонента 1 и членов двух рядов изопериодических с единений состава C_6H_5X в качестве компонента 2. Молекулы последних обладают почт теми же всеми свойствами, кроме дипольного момента, и у некоторых членов ряда склон ностью к образованию водородных связей. Методика измерения была описана ран [10]. Результаты измерений (среднее из нескольких определений) приведены в таблиц В согласии с литературными данными $\Delta H_{см}$ смеси бензол — этилбензол близ к таковой для смеси бензол — толуол [1, 11].

Как видно, во всех случаях $\Delta H_{см}$ положительно, т. е. при смешении имеет мес поглощение тепла. Как следует из прилагаемого рисунка, $\Delta H_{см}$ рассматриваемы смесей закономерно изменяется с μ молекул второго компонента. При этом, однак по неясным в настоящее время причинам для смесей с членами одного ряда изопериоди ческих соединений $\Delta H_{см}$ растет, а другого уменьшается с ростом μ. Резко не подч няется линейной зависимости лишь смесь с членом ряда, содержащим OH группу. Эт смесь дает резко повышенное значение $\Delta H_{см}$, что обычно связывают с дополнительно затратой энергии при смешении на разрушение комплексов, образованных за сче водородных связей между молекулами.

Для каждой из изученных смесей разница в $v_м$, α и ф молекул компонентов о ступает на задний план (кроме смеси бензол — этилбензол) перед разницей в μ. Ка

$\Delta H_{см}$ бинарных смесей C_6H_6 и C_7H_5X при 20С ($N_2=0,2$)

X	$\Delta H_{см}$, кал/моль	Примерное $\Delta H_{см}$ опыта, кал	% отклонения от среднего	$\Delta v_{уд}$, см³
$-C_2H_5$	+ 16,48	6,132	2,4	+0,0018
$-OCH_3$	+ 7,32	3,457	2,2	−0,0051
$-CN$	+ 2,28	1,212	1,8	−0,0053
$-CH_2OH$	+151,75	32,289	0,01	−0,0067
$-OC_2H_5$	+ 15,00	5,081	2,3	−0,0054
$-N(CH_3)_2$	+ 26,23	9,928	0,3	−0,0044
$-NO_2$	+ 46,05	14,203	0,12	−0,0091

оказалось, $\Delta H_{см}$ и Δv [10] изученных смесей (кроме смеси бензол — этилбензол), в согласии с указанными выше выводами из статистических теорий, имеют противоположные знаки и именно поглощение тепла сопровождается сжатием системы.

Харьковский политехнический
институт им. В. И. Ленина

Поступила
9. III. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc., 205, 247, 1951.
2. J. Prigogine, V. Mathot, Journ. Chem. Phys., 20, 49, 1952.
3. Z. Salsburg, J. Kirkwood, Journ. Chem. Phys., 21, 2169, 1953.
4. V. Mathot, A. Desmyter, Journ. Chem. Phys., 21, 782, 1953.
5. R. Thacker, J. Rowlinson, Journ. Chem. Phys., 21, 2242, 1953.
6. R. Thacker, J. Rowlinson, Trans. Farad. Soc., 50, 1036, 1954.
7. P. Meares, Trans. Farad. Soc., 45, 966, 1949.
8. J. Prigogine, V. Mathot, Journ. Chem. Phys., 18, 765, 1950.
9. P. Meares, Juorn. Chem. Phys., 22, 955, 1954.
10. Е. М. Обухова, Диссертация, Харьк. полит. ин-т, 1956, гл. II.
11. J. Hildebrand, R. Scott, The solubility of Nonelectrolytes, 1950, 3-е изд., N. Y.; 142, L. Ebert, H. Tschamler, Monatsh., 80, 473, 1949; H. Tschamler, E. Richter, Monatsh., 80, 510, 1949.
12. А. Е. Луцкий, Е. М. Обухова, Журн. физ. химии, 31, 1963, 1957.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

ТЕРМОДИНАМИКА КРИСТАЛЛОВ. II.

О. М. Полторак

В предыдущей работе [1] мы рассмотрели некоторые вопросы термодинамики кристаллов. Отметим следующее.

Химический потенциал мелкодисперсных образцов μ_r повышен по сравнению с химическим потенциалом крупных (теоретически,—бесконечно больших) кристаллов μ_∞ на величину

$$\Delta\mu = \mu_r - \mu_\infty = \frac{2}{3} Z_\Omega^{(м)} + \frac{1}{3} Z_l^{(м)}, \quad (1)$$

где $Z_\Omega^{(м)}$ и $Z_l^{(м)}$ — соответственно свободные энергии граней и ребер одного моля кристаллов, дисперсность которых определяется параметром длины r.

Работа образования кристалла, находящегося в равновесии с расплавом, может быть найдена из соотношения

$$\Delta Z_{\text{обр}} = \frac{1}{3} Z_\Omega + \frac{2}{3} Z_l, \quad (2)$$

где соответствующие величины Z могут быть отнесены к произвольному, но для всех из них одинаковому числу молей.

Уравнения (1) и (2) являются основными в термодинамике равновесных кристаллов. Выражаемые ими соотношения могут быть легче поняты, если провести следующее графическое построение.

Рассмотрим случай кристаллизации одного моля переохлажденной жидкости и проследим изменения соответствующих величин. Всякая переохлажденная жидкость может находиться в лабильном равновесии с кристаллами некоторого размера, причем тем меньшего, чем выше степень переохлаждения. Размеры равновесных кристаллов обозначим через r_0. На рисунке приведен график зависимости

$$\begin{aligned} Z_{\text{сист}} &= Z_{\text{жидк}} + Z_{\text{крист}} = (1-n)\,\mu_{\text{жидк}} + n\mu_\infty + Z_\Omega + Z_l = \\ &= (1-n)\,\mu_{\text{жидк}} + n\mu_\infty + r^2 \sum \sigma_i k_\Omega^i + r \sum \tau_k k_l^k \end{aligned} \quad (3)$$

от параметра длины кристалла r при $T = \text{const}$, n — число молей в кристалле, размер которого определяется величиной r; Ω_i — площадь i-й грани, l_k — длина ребра

$$n = \frac{V}{V_{\text{моль}}} = \frac{k_V}{V_{\text{моль}}} r^3; \quad \Omega_i = k_\Omega^i r^2, \; \tau_k = k_l^k r. \quad (4)$$

Общий облик кривой, описываемой уравнением (3), передается граничными условиями:

$$\text{при } r \to 0 \quad Z_{\text{сист}} \to \mu_{\text{жидк}}, \quad \left(\frac{\partial Z_{\text{сист}}}{\partial r}\right)_{r\to 0} = \sum \tau_k l_k > 0;$$

$$\text{при } r \to \infty \quad Z_{\text{сист}} \to \mu_\infty < \mu_{\text{жидк}};$$

$$\text{при } r = r_0 \quad \left(\frac{\partial Z_{\text{сист}}}{\partial r}\right)_{r=r_0} = 0, \quad Z_{\text{сист}}(r_0) > \mu_{\text{жидк}}.$$

Последний результат определяется тем, что обратимое образование кристалла (для $r = r_0$) требует затраты работы. Из уравнения (2) следует, что

$$\Delta Z_{\text{обр}}(r_0) = Z_{\text{сист}}(r_0) - \mu_{\text{жидк}} = \frac{1}{3} Z_\Omega(r_0) + \frac{2}{3} Z_l(r_0) > 0$$

$\Delta Z_{\text{обр}}$ равняется AB на рисунке. Кроме того, учитывая, что условие равновесия

:ристалла ($r = r_0$) с жидкостью имеет вид $\mu(r_0) = \mu_{\text{жидк}}$, получим

$$\mu_{\text{жидк}} - \mu_\infty = \mu_{r_0} - \mu_\infty = \Delta\mu(r_0) = \frac{2}{3} Z_\Omega^{(м)}(r_0) + \frac{1}{3} Z_l^{(м)}(r_0).$$

:а рисунке эта разность обозначена BC. Уравнение (3) при $r \to 0$ становится неточ-ым и не отображает действительного поведения системы. Это обусловлено неучётом олщины поверхностного слоя δ (подробнее см. в [2]). Кристаллики с $r \sim 2\delta$ являются инимальными по размеру носителями свойств новой фазы. В связи с этим кривая (r) приведена не от $r = 0$, а от $= 2\delta$. Неточность хода кривой, ычисленной по уравнению (3), вбли-и $r \sim 2\delta$ не скажется на результате нализа, если r_0 достаточно велико о сравнению с 2δ.

Подчеркнем, что отрезок BC пределяется значениями мольных еличин $Z_{\Omega,\,l}^{м}(r_0)$, тогда как AB — ра-эта образования одного кристаллика азмером r_0, определяется величинами $_{\Omega,\,l}(r_0)$, отнесенными к числу молей $_0 = \frac{k_V}{V_м} r_0^3$.

$Z_{сист.}^{м} = Z_{жидк.} + Z_{крист.}$

$\Delta Z_{обр} = \frac{1}{3} Z_\Omega(r_0) + \frac{2}{3} Z_l(r_0)$

$\Delta\mu_{r_0} = \frac{2}{3} Z_\Omega^{(м)}(r_0) + \frac{1}{3} Z_l^{м}(r_0)$

Привычка к свойствам «больших» фаз, когда химические потенциалы равны моль-ым значениям Z, может вызвать вопрос: почему при $r = r_0$ имеет место неравенство $(r_0) > Z_{\text{жидк}}$, несмотря на то что при тех же условиях $\mu(r_0) = \mu_{\text{жидк}}$.

Дело в том, что для дисперсных систем мольные значения Z не являются пол-ыми химическими потенциалами, а первые всегда превышают вторые. Пусть дан ристалл, содержащий n-молей вещества с заданной степенью дисперсности. Для его

$$Z(n) = n\mu_\infty + Z_\Omega + Z_l = n\mu_\infty + C_1 n^{2/3} + C_2 n^{1/3},$$

де C_1 и C_2 не зависят от n. Отсюда

$$\mu_r = \left(\frac{\partial Z(r)}{\partial n}\right)_{P,T,N} = \mu_\infty + \frac{2}{3} C_1 n^{-1/3} + \frac{1}{3} C_2 n^{-2/3} < \frac{Z(r)}{n} = \mu_\infty + C_1 n^{-1/3} + C_2 n^{-2/3};$$

десь $\left(\frac{\partial z}{\partial n}\right)_{P,T,N}$ означает, что рассматривается производная от Z до n при постоян-ом числе кристалликов. Эта величина играет роль полного потенциала. Действи-ельно, пусть в однокомпонентной двухфазной системе масса дисперсной фазы изме-илась на dn за счет изменения степени дисперсности кристалликов без изменения их исла N. Для такого процесса

$$dZ = \left\{\mu_\infty + \sum \sigma_i \left(\frac{\partial \Omega_i}{\partial n}\right)_N + \sum \tau_k \left(\frac{\partial l_k}{\partial n}\right)_N\right\} dn - \mu^{\text{жидк}} dn = \left\{\left(\frac{\partial Z^{\text{крист}}}{\partial n}\right)_{P,T,N} - \mu_{\text{жидк}}\right\} dn,$$

ри $r = r_0$ кристаллы и жидкость находятся в равновесии, и бесконечно малое изме-ение параметров кристалла не меняет термодинамического потенциала системы. 'словие $dZ = 0$ эквивалентно

$$\mu_{r_0} = \left\{\mu_\infty + \sum \sigma_i \left(\frac{\partial \Omega_i}{\partial n}\right)_N + \sum \tau_k \left(\frac{\partial l_k}{\partial n}\right)_N\right\} = \left(\frac{\partial Z^{\text{крист}}}{\partial n}\right)_{P,T,N} = \mu_{\text{жидк}}. \quad (5)$$

аким образом, μ_r играет роль полного потенциала для переноса массы в дисперсных истемах. Величина $(\partial Z^{\text{крист}}/\partial n)_{P,T,D}$, где D означает «при постоянной степени исперсности» (переменном числе кристалликов), не обладает такими свойствами. Она пределяет мольное значение экстенсивной величины Z:

$$\left(\frac{\partial Z^{\text{крист}}}{\partial n}\right)_{P,T,D} = \frac{Z^{\text{крист}}(r)}{n} > \left(\frac{\partial Z^{\text{крист}}}{\partial n}\right)_{P,T,N} = \mu_r.$$

Разность этих величин

$$\left(\frac{\partial Z^{\text{крист}}}{\partial n}\right)_{P,T,D} - \left(\frac{\partial Z^{\text{крист}}}{\partial n}\right)_{P,T,N} = \frac{1}{3} Z_{\Omega}^{(м)} + \frac{2}{3} Z_{l}^{(м)} = \Delta Z_{\text{обр}}^{(м)}(r_0)$$

определяет работу обратного образования кристаллов из жидкости.

При определении μ_r рассматривалось равновесие кристалликов с некоторой пе| охлажденной жидкостью. Однако введение в рассмотрение жидкостей является более чем вспомогательным приемом, позволяющим описать равновесную конфигу цию кристалла. Очевидно, что величина μ_r не зависит от способа ее вычислен

Сопоставляя уравнения (5) и (1), можно заметить, что они совпадают лишь д случая, когда k_V, k_{Ω} и k_l — постоянны, т. е. рост или растворение кристалла не провождается изменением его формы огранения. Для случая кристаллов с «зараста щими» гранями из (5) и (4) получим, если выберем r в виде $r = \sqrt[3]{V_м n}$:

$$\mu_{r_0} = \mu_{\infty} + \frac{2}{3} Z_{\Omega}^{(м)}(r_0) + \frac{1}{3} Z_{l}^{(м)}(r) + V_м \left\{ \frac{1}{3} \sum_i^{(м)} \sigma_i \left(\frac{\partial k_{\Omega}^{i}}{\partial r}\right)_{r=r_0} + \frac{1}{3r_0} \sum_k^{(м)} \tau_k \left(\frac{\partial k_{l}^{k}}{\partial r}\right)_{r=r_0} \right.$$

Выражение, заключенное в фигурные скобки, обусловлено равновесным изменени формы огранения при росте кристалла, его можно назвать потенциалом формы ог нения. Появление таких величин не предусматривалось в теории Гиббса.

В области $2\delta < r < r_0$ величина μ_r не является полным аналогом других об щенных сил. Самопроизвольное растворение кристалла $r < r_0$, сопровождающе уменьшением Z (см. рисунок), одновременно протекает с увеличением разности потенц лов $(\mu_r - \mu_{\text{жидк}})$, тогда как для других обобщенных сил, по мере протекания п цесса, вызывающие их «разности потенциалов» уменьшаются.

Отметим также, что реберная энергия играет роль энергии активации при изме нии формы огранения кристалла. Этим обусловлена ее особая роль в теории реальн кристаллов: важна не столько обусловленная ею численная поправка, сколько в ванный ею эффект стабилизации неравновесных форм огранения.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
29. X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. О. М. Полторак, Журн. физ. хим., 31, 2477, 1957.
2. В. К. Семенченко, Поверхностные явления в металлах и сплавах. Гост теориздат, 1957.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 3

О ВЛИЯНИИ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ ГИДРООКИСИ АЛЮМИНИЯ НА ЕЕ ЗАГУЩАЮЩИЕ СВОЙСТВА

А. А. Трапезников и А. М. Толмачев

Несмотря на то что гидроокиси алюминия посвящено большое число исследований, проведенных в самых разнообразных направлениях, вопрос о влиянии условий осаждения гидроокиси алюминия на ее загущающие свойства до сих пор оставался практически неизученным. Проводились исследования механических свойств паст окиси алюминия в вазелиновом масле [1], однако условия осаждения не являлись предметом специального исследования. В то же время этот вопрос имеет большое значение для промышленности, производящей гидроокись алюминия для полиграфических красок и некоторых других целей. В нашей работе было исследовано влияние pH при осаждении на загущающие свойства гидроокиси алюминия в неполярном медицинском вазелиновом масле.

В первом варианте гидроокись алюминия была получена в водной среде путем приливания 0,5 *N* раствора соды к 0,5 *N* раствору калийалюминиевых квасцов со скоростью 20 *мл/мин* при 18—20°C до достижения различных pH: 4,5; 5,3; 6,0; 6,5; 7,0; 8,0. Полученные осадки декантировались, сушились до постоянного веса при 61°C, а затем затирались с вазелиновым маслом до пастообразного состояния с содержанием твердой фазы по весу 28,6%.

В приготовленных таким образом пастах была измерена прочность P_r на сдвиг, определяемая нами как напряжение сдвига, отвечающее неограниченному росту деформации, после преодоления упругой части деформации, в условиях нагружения с постоянной скоростью, равной в данном случае 25—27 *г/см²сек*.

Зависимость предела прочности P_r от pH при осаждении: кривая *1* — «прямое» осаждение; кривая *2* — осаждение при постоянном pH

Для исследований нами был использован метод измерения P_r при помощи тангенциального смещения пластинки, применявшийся для аналогичных исследований и другими авторами. Использовался прибор, разработанный в нашей лаборатории [2, 3].

Полученные результаты представлены на рисунке в виде зависимости P_r от конечного значения pH при осаждении гидроокиси (кривая *1*).

В случае указанной выше методики осаждения, осадки, полученные при указанных значениях pH, в действительности представляют собой набор фракций, выделившихся в процессе естественного повышения pH при осаждении от pH = 3,2—3,3 (раствор квасцов) до конечного pH выделения осадка.

В связи с этим нами был применен новый метод осаждения гидроокиси алюминия при постоянном значении pH, поддерживаемом в течение всего осаждения, предложенный в 1942 г. А. А. Трапезниковым для осаждения алюминиевых мыл и далее уточненный для этих же целей [2]. Этот метод основан на одновременном сливании растворов реагентов в воду с определенными скоростями, позволяющими поддерживать pH раствора постоянным в течение всего опыта. Метод был нами усовершенствован путем применения устройств «постоянных уровней», обеспечивающих непрерывную подачу растворов с постоянной, контролируемой в течение опыта скоростью. Таким путем были получены осадки гидроокиси алюминия при следующих pH осаждения: 4,5; 5,0; 5,3; 5,75; 6,0; 6,10; 6,5; 7,0; 7,5; 8,0; 9,0.

Обработка осадков и определение P_r производились так же, как было описано выше.

Результаты представлены на рисунке (кривая *2*).

Проведенные эксперименты показали, что pH осаждения сильно влияет на за щающие и некоторые другие свойства гидроокиси алюминия и что осаждением п различных, но постоянных в течение всего осаждения, pH можно получить гид окись алюминия с необходимыми свойствами.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
12.VI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Эдельман и П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 13, 65, 1951.
2. А. А. Трапезников и С. Х. Закиева, Коллоидн. ж., 8, 429, 194 Колл. ж. 20, 3, 1958.
3. Г. Г. Щеголев, А. М. Толмачев, А. А. Трапезников, Завод. Лаб (Принято к печати в 1958 г.).
4. А. А. Трапезников и Г. В. Белугина, ДАН, 87, 635, 1952.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 3

КИНЕТИКА ГИДРИРОВАНИЯ ЦИКЛОПЕНТЕНА С ИОНОМ Mn^{2+} В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА

В. А. Тулупов

Ранее нами было показано [1], что непредельные соединения, содержащие C=X связь (где X — атом углерода или кислорода), могут гидрироваться молекулярным водородом в присутствии солей железа, кобальта или никеля, которые играют роль катализаторов. При этом, поскольку было установлено, что активность соли не зависит от аниона кислоты, был сделан вывод о том, что каталитически активным является связанный ион металла.

Продолжая исследование в этом направлении, мы изучили кинетику гидрирования циклопентена в присутствии стеарата марганца, растворенного в вазелиновом масле.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Стеарат марганца был получен по описанной методике [2]. Последующую сушку препарата мы проводили, однако, 30 час.

Циклопентен был получен дегидратацией циклопентанола щавелевой кислотой и последующей разгонкой высушенного продукта на колонке эффективностью 70 теоретических тарелок. До употребления в реакцию циклопентен сохранялся над металлическим натрием. Он обладал следующими константами: т. кип. 43,5—44° С, n_D^{20} 1,4240. В справочной литературе [3] для циклопентена приводятся следующие данные: т. кип. 45—46°; d_4^{20} 0,7743; n_D^{18} 1,4218.

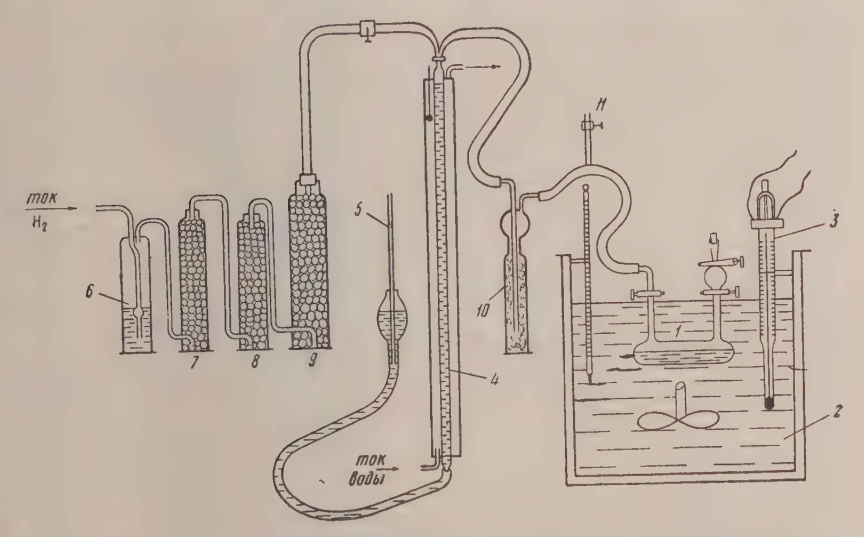


Рис. 1. Схема гидрирования

Вазелиновое масло предварительно прогревалось в течение 2 час. с металлическим натрием, а затем перегонялось в вакууме. Для приготовления раствора отбиралась фракция, кипящая при 20 *мм* рт. ст. в интервале 250—350 °С; она не содержала непредельных соединений и омыляемых веществ.

Растворы стеарата марганца готовились путем последовательного прибавления к навеске его небольших порций вазелинового масла при определенной температуре.

Методика. Процесс осуществлялся по схеме, изображенной на рис. 1. Циклопентен помещался в утку *1*, которая парафинированными каучуковыми трубками

соединялась с осушительной системой и бюреткой *4*, позволявшей отсчитывать изм[...]нение объема с точностью до 0,1 *мл*. Бюретка охватывалась рубашкой, через котор[...] циркулировала вода, благодаря чему поддерживалась постоянная температура 18°[...] В качестве рабочей жидкости применялась очищенная и высушенная ртуть. Для бол[...] точного измерения объема поглотившегос[...] водорода в грушу, заполненную ртуть[...] вставлялся капилляр *5*.

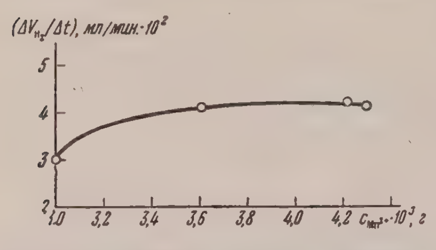


Рис. 2. Зависимость скорости гидрирования циклопентена от концентрации катализатора

Водород из газометра поступал сначал[...] в склянку *6* с 85% H_2SO_4, а затем, пройдя тр[...] последовательно соединенные (*7—9*) коло[...]ки с натронной известью (*7*) и прокаленны[...] $CaCl_2$ (*8—9*), в бюретку. Выходя из бюретк[...] водород дополнительно осушался в скля[...]ке *10*, наполненной фосфорным ангидридо[...] Давление в системе уравновешивало[...] при помощи выходящего в атмосферу о[...]ростка *11*.

Утка *1* непрерывно встряхивалась [...] скоростью ~300 качаний в минуту в вод[...]ном термостате *2*, температура которо[...] регулировалась контактным термометр[...] *3* с точностью ±0,05°С. Опыты проводились при 25, 30, 36, 38 и 39° С.

Сначала в утку, наполненную азотом, было помещено $5{,}46 \cdot 10^{-5}$ *г-моля* стеара[...] марганца ($3 \cdot 10^{-3}$ *г*) и 1,6991 *г* циклопентена. После проведения реакции гидрировани[...] при определенной температуре в утку добавлялся циклопентен и процесс проводил[...] при следующей температуре.

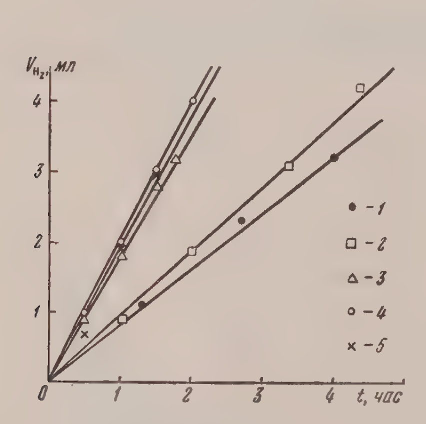


Рис. 3. Изотермы глубин превращения циклопентена при $c_{Mn^{2+}} = 3 \cdot 10^{-3}$ *г*: *1* — 25; *2* — 30; *3* — 36; *4* — 38 и *5* — 39°С

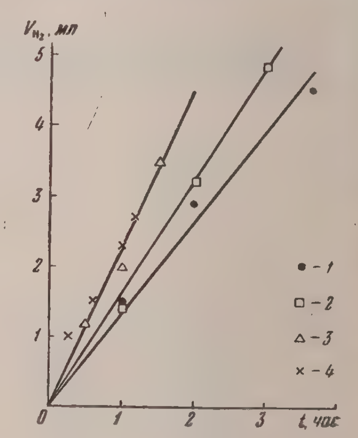


Рис. 4. Изотермы глубин превращения циклопентена при $c_{Mn^{2+}} = 3{,}61 \cdot 10^{-3}$ *г*: *1* —25; *2* — 30; *3* — 36° С; *4* — получена при $c_{Mn^{2+}} = 3{,}32 \cdot 10^{-3}$ *г* в утке из молибденового стекла

После завершения цикла измерений при заданной концентрации катализатора в утку вводилась новая его порция, и процесс повторялся снова.

О кинетике реакции судили по количеству поглощенного водорода в единицу времени.

Нами было замечено, что раствор стеарата марганца, имевший светло-коричневую окраску до начала реакции, к концу ее совершенно обесцветился, по-видимому, вследствие образования комплекса.

Когда гидрирование было прекращено, содержимое утки переносилось в колбу Фаворского и подвергалось перегонке. При этом в интервале 44—46° С переходил непрогидрированный циклопентен. Циклопентан перегонялся при 47—51° С. Он содержал примеси циклопентена.

Необходимо отметить, что параллельно с отгонукой циклопентана наблюдалось разложение комплекса, и растор приобретал исходную светло-коричневую окраску.

Результаты кинетических измерений приведены на рис. 2—5. На рис. 2 представлена зависимость скорости гидрирования от концентрации катализатора.

Изотермы глубин превращения при концентрации катализатора $5{,}46 \cdot 10^{-5}$ и $8{,}18 \cdot 10^{-5}$ *г-моля* (соответственно $3 \cdot 10^{-3}$ и $3{,}61 \cdot 10^{-3}$ *г* Mn^{2+}) приведены на рис. 3 и 4.

Из рис. 4 видно, что с изменением концентрации катализатора характер процесса не изменяется. На рис. 4 приведены также результаты гидрирования циклопентена в виде экспериментальных точек *4* при концентрации катализатора $7{,}53 \cdot 10^{-5}$ *г-моля*. Гидрирование проводилось в утке объемом 250 *мл*, изготовленной из молибденового стекла, в то время как все остальные опыты были выполнены в утке из сходненского стекла № 23 объемом 150 *мл*. Из сравнения экспериментальных точек *3* и *4* рис. 4 видно, что материал и величина поверхности сосуда не оказывают влияния на течение реакции, т. е. процесс протекает не на поверхности сосуда, а в объеме, и является гомогенным.

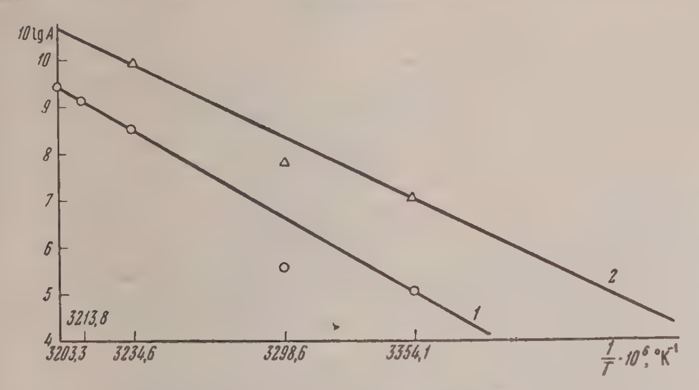


Рис. 5. Зависимость $\lg A$ (A равно объему поглотившегося водорода за 4 часа в миллилитрах) от $1/T$: *1* — $c_{Mn^{2+}} = 3 \cdot 10^{-3}$; *2* — $c_{Mn^{2+}} = 3{,}61 \cdot 10^{-3}$ *г*

Из рис. 3 и 4 видно, что форма изотерм глубин превращения не изменяется с температурой. Это давало нам основание при определении энергии активации вместо константы скорости пользоваться объемом поглощенного водорода в единицу времени.

Соответствующие аррениусовские прямые *1* и *2* для концентрации стеарата марганца соответственно $5{,}46 \cdot 10^{-5}$ и $8{,}18 \cdot 10^{-5}$ *г-моля* приведены на рис. 5. Отвечащие им значения энергии активации равны при $c = 8{,}18 \cdot 10^{-5}$ *г-моля* $E_1 = 4800 \pm 500$ *кал/моль*, при $c = 5{,}46 \cdot 10^{-5}$ *г-моля* $E_2 = 5800 \pm 500$ *кал / моль*.

Как видно из приведенных результатов, значения энергий активации по порядку величины соответствуют энергии активации гетерогенного каталитического гидрирования непредельных соединений (см., например, [4]).

Таким образом, проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы.

1. Гидрирование циклопентена в гомогенной среде в присутствии иона Mn^{2+} протекает с энергией активации по порядку величины совпадающей с энергией гетерогенного каталитического гидрирования непредельных соединений.

2. Величина энергии активации изменяется с концентрацией катализатора: при $c = 8{,}18 \cdot 10^{-5}$ *г-моля* $E_1 = 4800 \pm 500$ *кал / моль* и при $c = 5{,}46 \cdot 10^{-5}$ *г-моля* $E_2 = 5800 \pm 500$ *кал/моль*.

В заключение искренне благодарю проф. Л. А. Николаева за любезно предоставленную возможность выполнения экспериментальной части.

Всесоюзный заочный
машиностроительный институт
Москва

Поступила
29. IX. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Тулупов, Журн. физ. химии, **31**, 519, 1957.
2. A. E. Koenig, Journ. Amer. Chim. Soc., **36**, 951, 1914.
3. Краткий справочник химика, Госхимиздат, М.—Л., 1951, стр. 192.
4. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, **31**, 2162, 1957.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII **1958** №

ХРОНИКА

Д. Н. АБАШЕВ И ЕГО ВКЛАД В РАЗВИТИЕ УЧЕНИЯ О РАСТВОРАХ

(К столетию исследований жидкостных растворов)

В 1957 г. исполнилось сто лет со дня опубликования первой в мировой нау работы, специально посвященной исследованию жидкостных растворов. Автором является крупный русский физико-химик Д. Н. Абашев (1829—1880)*.

Первые работы Д. Н. Абашева по растворам были проведены в лаборатории М сковского университета и напечатаны в виде статьи [2], а затем отдельной моног фией [3]; последующие исследования он вел в Киевском и Одесском университета опубликовал их в 1868 и 1873 гг. [4, 5].

К исследованию жидкостных растворов Д. Н. Абашев обратился не только по му, что вопрос этот был почти не изучен, но и, главным образом, на основании сооб жения, что «взаимные простые отношения двух жидкостей должны представлять сам простое и самое полное выражение явлений растворения» ([3] стр. 17): с одной сторон явление образования жидкостных растворов не осложнено изменением агрегатно состояния одного из компонентов; с другой стороны, налицо взаимное растворен обеих составных частей раствора друг в друге. Имея в виду это соображение, Д. Н. А шев надеялся посредством изучения жидкостных растворов открыть путь к познан закономерностей, управляющих образованием растворов вообще.

Труды Д. Н. Абашева по растворам группируются около трех основных воп сов: растворимость жидкостей друг в друге; переход от неполной к полной взаимн растворимости жидкостей (критические явления в растворах); тепловые явления п образовании жидкостных растворов.

Исследованию взаимной растворимости жидкостей посвящены более ранн работы Д. Н. Абашева [2, 3]. Применив изобретенный им волюмометрический мет он изучил взаимную растворимость 45 пар жидкостей. В восьми случаях он обнаруж явление ограниченной взаимной растворимости и определил ее величину при комна ной температуре.

Специальные опыты были проделаны для определения зависимости взаимн растворимости жидкостей от температуры. Д. Н. Абашев измерил величину раств римости двух пар жидкостей друг в друге в интервале от от 3 до 40 °С и нашел, что о возрастает с температурой. Кроме того, он провел опыты по охлаждению трубок с ра слаивающимися жидкостями; при этом он обнаружил характерное явление помут ния, обусловленное уменьшением взаимной растворимости жидкостей при снижен температуры. Сходное явление лежит в основе известного метода определения взаи ной растворимости жидкостей, разработанного В. Ф. Алексеевым [6]. На основан опытов Д. Н. Абашев заключил, что взаимная растворимость жидкостей всегда пов шается с ростом температуры.

Результаты этих опытов привели Д. Н. Абашева к вопросу о критических явлени в растворах. Он сделал вывод, что «при подходящих температурах все жидкости, кот рые взаимно растворяются в определенных пропорциях при обыкновенной темпер туре,— будут смешиваться во всех отношениях» ([2] стр. 281—282). При этом случа полной смесимости жидкостей Д. Н. Абашев рассматривает как предельный: по ме увеличения взаимной растворимости составы сосуществующих растворов сближают и, в конце концов, совпадают; при этом все их свойства становятся идентичными, та что неоднородная система превращается в однородную. Таким образом, фактическ Д. Н. Абашев дает термодинамическую характеристику критического состояния, ка тождества сосуществующих фаз [7, 8], хотя, конечно, сам он еще не мог рассматри вать свой вывод с этой общей точки зрения.

Экспериментальной проверке своего теоретического вывода Д. Н. Абашев посв тил специальное исследование [5]. Он изучил 130 пар жидкостей в широком интерва температур (от —30 до +130° С) и нашел 11 систем, обнаруживающих переход от огр ниченной к неограниченной взаимной растворимости при повышении температуры**

---

* Биографические сведения о Д. Н. Абашеве и разбор его отдельных работ см. [1]

** Три из этих систем Д. Н. Абашев указал уже в 1868 г. [9].

Интересно, что к таким системам Д. Н. Абашев относит систему вода—фенол, на которой три года спустя В. Ф. Алексеев независимо обнаружил критические явления в жидких растворах [10]. Обсуждая полученные результаты, Д. Н. Абашев указывает, что «если изобразить графически изменение состава обоих растворов, образуемых двумя жидкостями, с температурою, то получатся, очевидно, две кривые, которые будут сходиться при той температуре, при которой начинается возможность смешивания во всех пропорциях для двух изучаемых жидкостей... Вероятно, что обе кривые, представляющие состав обоих растворов, будут лишь ветви одной и той же кривой» ([5] стр. 29). Здесь, следовательно, выдвигается предположение о непрерывном переходе одного из сосуществующих растворов в другой при температуре полного смешения.

Мы видим, таким образом, что Д. Н. Абашеву принадлежит заслуга теоретического предсказания и экспериментального открытия критических явлений в растворах.

Расширяя круг своих исследований жидкостных растворов, Д. Н. Абашев приступил к изучению тепловых эффектов их образования. Он впервые в мире (1857) провел наблюдения изменения температуры при смешении жидкостей, не образующих между собою устойчивых определенных соединений [2].

Впоследствии Д. Н. Абашев проделал специальную большую работу [4] с целью выяснить, «не существует ли каких-либо простых отношений между термическим результатом соединения и теми физическими явлениями, которые происходят при его образовании» ([4] стр. 1). Он исследовал 110 пар жидкостей и для некоторых из них попытался выявить зависимости между тепловыми эффектами, сопровождающими образование жидкостных растворов и изменениями объема и теплоемкости; оказалось, что простых связей между этими группами явлений не наблюдается.

Вопрос, поставленный Д. А. Абашевым, оказался слишком трудным для разрешения, однако и отрицательный результат, выявивший исключительную сложность задачи, представлял ценность для начинавшего тогда интенсивно развиваться учения о растворах. Н. Н. Бекетов заслуженно оценил это исследование Д. Н. Абашева как «истинно классический труд в области экспериментальных наук» [11]*.

По своим теоретическим взглядам Д. Н. Абашев примыкает к главному направлению учения о растворах, развивавшемуся в России, и является одним из первых его представителей. Характерным для этого направления является рассмотрение растворов как своеобразных физико-химических систем, отличающихся как от механических смесей, так и от химических соединений постоянного состава. Д. Н. Абашев рассматривал растворы как «соединения химические, но отличные от всех остальных химических соединений отсутствием постоянства в пропорциях составных частей их» [3]. Это своеобразие растворов Д. Н. Абашев объяснял с молекулярно-кинетической точки зрения, использовав понятие о силах взаимодействия между частицами вещества: «соединения без определенных пропорций суть соединения физических единиц — молекул; соединения в определенных пропорциях суть соединения химических единиц—атомов. Одни и те же силы производят сцепление между частицами твердых тел, явления капиллярности и соединения без определенных пропорций» [9]. Таким образом, по Д. Н. Абашеву, «растворы могут быть названы соединениями молекулярными» [15] — представление, развитое впоследствии (в различных направлениях) Д. И. Менделеевым [16] и В. Ф. Алексеевым [17].

Работы Д. Н. Абашева по целям, которые он ставил, и по достигнутым им результатам имели серьезное значение не только для дальнейшего изучения жидкостных растворов, но и для развития учения о растворах вообще. Именно с Д. Н. Абашева в России начинаются систематические исследования в области учения о растворах, и в этом смысле справедлив отзыв В. В. Марковникова о Д. Н. Абашеве: «Это был очень умный и талантливый человек. Он первый из русских стал работать по физической химии» [18].

Непосредственное продолжение и значительное развитие работы Д. Н. Абашева получили в трудах виднейших деятелей в области учения о растворах в России — В. Ф. Алексеева [19] и Д. П. Коновалова [20].

Исследования Д. Н. Абашева по взаимной растворимости жидкостей явились той основой, на которой В. Ф. Алексеев смог построить свои классические работы в этой области; без предварительных данных, полученных Д. Н. Абашевым, было бы невозможно ни создание знаменитого синтетического метода В. Ф. Алексеева, ни проведение образцовых исследований жидкостных растворов, опирающихся на этот метод. Хотя сам В. Ф. Алексеев и критиковал экспериментальные данные Д. Н. Абашева как неточные [6], но он же указывал на его сочинение как на «крупный вклад в химию растворов» ([17] стр. 5).

Открытие Д. Н. Абашевым критических явлений в растворах несколько позже было независимо повторено В. Ф. Алексеевым. Он собрал обширный экспериментальный материал в этой области и установил правило прямолинейного диаметра [21]. Значительный вклад в изучение критических явлений в растворах внес Д. П. Коновалов. В 1884 г. он впервые выдвинул положение о единстве критических явлений в однокомпонентных системах жидкость — пар и явлений перехода от неполной к пол-

* Вокруг работы Д. Н. Абашева завязалась оживленная полемика, причем Н. Н. Соколов [12] и позже П. П. Алексеев [13] отзывались о ней отрицательно; это мнение оспаривали Н. Н. Бекетов [11] и В. И. Лаппин [14].

ной взаимной растворимости жидкостей* ([22], стр. 68), а впоследствии установи независимость упругости пара жидкостного раствора от его состава в критическо области растворения; Д. П. Коновалов предсказал также существование критически явлений в твердых растворах [23].

Получили развитие и исследования Д. Н. Абашева относительно тепловых явл ний при образовании жидкостных растворов. Как указывал В. Ф. Алексеев, «найде ные Д. Н. Абашевым и Бюсси с Бюинье факты позволяли уже наметить дорогу для ново работы» ([24] стр. 109); эту работу проделали В. Ф. Алексеев [24], В. Ф. Тимофе [25], позже М. С. Вревский [26] и др.

Как и предвидел Д. Н. Абашев, исследование жидкостных растворов явилос чрезвычайно плодотворным для развития учения о растворах вообще.

Одним из первых, вслед за Д. Н. Абашевым, по этому пути пошел Д. Н. Конова лов. Его классический труд «Об упругости паров растворов» [22] был выполнен именн на жидкостных растворах, на которых он остановился, как он сам указывает ([2 стр. 26), под влиянием Д. Н. Абашева. Это исследование Д. П. Коновалова предста вило собой важнейший вклад как в менделеевскую теорию растворов, так и в терм динамику фазовых равновесий в растворах [20] и положило начало многочисленны работам в этом направлении как в России, так и за границей.

Жидкостные растворы послужили объектом ряда значительных работ по выясне нию природы растворов — Д. И. Менделеева [16], В. Ф. Алексеева [17], В. Ф. Тимо феева [25], Е. В. Бирона [27], М. С. Вревского [26] и др.

На растворах жидкостей в жидкостях был получен богатый и важный материа для бурно развившегося в начале XX в. физико-химического анализа; изучение вну реннего трения двойных жидких систем позволило Н. С. Курнакову сформулироват основные положения учения о сингулярных точках и дать новое понятие о химич ском индивиде [28].

Труды Д. Н. Абашева были известны и ценились также за рубежом. Его первая наиболее важная работа была изложена в распространенном в Европе реферативно журнале [29]; сам Д. Н. Абашев за свои исследования по предложению А. Бюрц был избран членом Парижского химического общества [30]. Впоследствии заслуг Д. Н. Абашева в области изучения жидкостных растворов были весьма высоко оцене в знаменитом руководстве Б. Розебома по гетерогенным равновесиям [31].

За сто лет, прошедших со времени опубликования первой статьи Д. Н. Абашева посвященной жидкостным растворам, в этой области выполнено огромное число ис следований. Начало им было положено трудами Д. Н. Абашева, внесшего большо вклад в развитие учения о растворах.

А. Я. Кипни

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. Кипнис, Тр. Ин-та истории естествозн. и техн., 12 55, 1956, см. Тур ченко Я. И. Киев, 1955, стр. 173—177.
2. D. Abacheff, Recherches sur la Dissollubilitè Mutuelle des Liquides. Bull de la Soc. Imp. Natur de Moscou, 30, N III, 271, 1857.
3. Д. Н. Абашев, Исследования о явлениях взаимного растворения жидкостей М., 1858.
4. Д. Н. Абашев, О тепловых явлениях, обнаруживающихся при соединени жидкостей, Одесса, 1868 (То же без предисловия и «Положений») в Зап. Новорос ун-та, 1, вып. 6, 13, 1868.
5. Д. Н. Абашев, О явлениях растворения жидкостей в жидкостях. Протоколь засед. Новорос. об-ва естествоисп. за 1873 г. (заседание 25 апреля), стр. 26—29 Одесса, 1874.
6. В. Ф. Алексеев, О взаимной растворимости жидкостей, СПБ, 1879.
7. Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, М. — Л., 1950, стр. 182.
8. И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Журн. физ. химии, 29, 1078, 1955
9. Д. Н. Абашев, «Положения» для защиты докторской диссертации, в кн. [4]
10. В. Ф. Алексеев, ЖРФ-ХО, ч. хим., 8, 329, 1876.
11. Н. И. Бекетов, Проток. Засед. Совета Имп. харьковск. ун-та, отд. 11, 789 1868; Зап. Новорос. ун-та, 5, отд. критико-библиографич. 1870.
12. Н. Н. Соколов, Зап. Новорос. ун-та, 5, отд. критико-библиографич., 13, 1870
13. П. П. Алексеев, ЖРФ-ХО, ч. хим., отд. 11, 15, 436, 1883, В кн. С. А. Венгеров, Критико-биограф. словарь русских писателей и ученых, т. 1, СПб, 1889 стр. 899—900.
14. В. И. Лапшин, Зап. Новорос. ун-та, 5, отд. критико-библиографич., стр. 7 1870.
15. Д. Н. Абашев, «Положения» для защиты магистерской диссертации. В кн. [3] а также в Журн. Мин. нар. просвещ., 97, отд. VII, 168, 1858 и в Московских ве домостях, № 16, 6 февраля, 133, 1858.

* Заслуга этого обобщения до настоящего времени неправильно приписываетс Орме-Масону.

16. Д. И. Менделеев, Избр. соч., т. 111, Л., 1934, Соч. т. IV, Л., 1937.
17. В. Ф. Алексеев, О растворах, СПб, 1885.
18. В. В. Марковников, Исторический очерк развития химии в Московском университете, «Ломоносовский сборник» М., 1901, отд. нач., стр. 82—83.
19. Я. И. Герасимов, Работы В. Ф. Алексеева по взаимной растворимости жидкостей, в Сб. «Материалы по истории отечественной химии», М.—Л., 1950.
20. А. В. Сторонкин, Вестн. ЛГУ, № 5, 167, 1954.
21. С. А. Погодин, Усп. химии, **19**, 125, 1950.
22. Д. П. Коновалов, ЖРФ-ХО, ч. хим., **16**, 11, 1884.
23. Д. П. Коновалов, ЖРФ-ХО, ч. хим., **34**, 738, 1902.
24. В. Ф. Алексеев, ЖРФ-ХО, ч. хим. 16, 109, 1884.
25. В. Ф. Тимофеев, О теплоте образования неводных растворов, Киев, 1905.
26. М. С. Вревский, Избранные работы по теории растворов, М.—Л., 1953.
27. Е. В. Бирон, Сжатие при смешении нормальных жидкостей, СПб, 1912.
28. Ю. И. Соловьев, Очерки истории физико-химического анализа, М., 1955, стр. 143—146.
29. Abacheff, Jahresber für Chem., **11**, 52, 1858.
30. Краткий отчет по Университету Св. Владимира в 1860/61 учебном году, Киев, 1861, стр. 8.
31. H. W. Bakhuis, Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte vom Stand punkt der Phasenlehre, II Heft, 2. Teil Sisteme mit zwei flüssigen Phasen. Von Dr E. H. Büchner Braunschweig, 1918, стр. 2.

СОДЕРЖАНИЕ

П. Ле-Гофф и М. Летор. Масс-спектрометрическое исследование механизма возникновения и исчезновения свободных радикалов метила на поверхности металлов 481

Ю. Н. Вольнов. К вопросу об электропроводности некоторых систем, включающих четыреххлористый кремний, хлорное олово и сложные эфиры 498

Н. С. Федорова. О связи между перенапряжением водорода на сплавах и межатомными расстояниями в них 506

Г. А. Штрайхман, А. А. Ваншейдт и Г. А. Петрова. Исследование влияния структуры ненасыщенных соединений на их реакционноспособность в процессах сополимеризации. I 512

В. А. Каргин и В. А. Кабанов. Изучение строения ω-полимера метилакрилата физико-химическими методами 520

В. А. Каргин и Н. А. Платэ. Физико-химическое исследование строения и свойств ω-полимера хлоропрена 528

О. М. Полторак. Активность гетерогенных катализаторов. II 534

А. Т. Вартанян и И. А. Карпович. Электропроводность и фотопроводимость пинацианола и ортохрома Т 543

М. Х. Карапетьянц. Теплоты испарения некоторых веществ 554

Н. А. Запольская. О мотоэлектрических измерениях для сравнительной оценки защитных свойств естественных пленок некоторых металлов. II 569

И. Е. Флис. Об окислительных потенциалах растворов хлорита и двуокиси хлора 573

Н. В. Алексеев, Т. Н. Резухина и Ю. П. Симанов. Термическая диссоциация хромата кальция 580

В. П. Шестопалов. Диффузионный пограничный слой в диффузоре 585

Ю. Б. Иванов и В. Г. Левич. Конвективная диффузия в двойной жидкой системе в критической области 592

И. Ф. Тупицын и И. П. Твердовский. Исследование процесса обезводороживания скелетного никелевого катализатора 598

Г. С. Каретников. Исследование явления гидратации метилового спирта методом комбинационного рассеяния света 603

Л. С. Палатник, А. И. Ландау и В. С. Зорин. Диаграммы состояний термодинамических систем с немаксимальным рангом матрицы концентраций 608

Г. М. Панченков, В. И. Горшков и М. В. Кукланова. Влияние органических растворителей на равновесие ионного обмена II. 616

В. А. Пальм. Исследование реакции хлорсульфирования. II 620

С. Е. Бреслер. Теория хроматографического разделения изотопов 628

Чжоу Шао-Минь и С. В. Горбачев. Исследование кинетики окисления спиртов в растворе. I 635

Л. Н. Антипин и Н. Г. Тюрин. Зависимость потенциала угольного электрода сравнения от содержания кислорода в расплавленном криолите 640

В. И. Зыков и С. И. Жданов. Восстановление аниона BrO_3^- на капельном ртутном электроде I 644

А. Я. Зворыкин, Ф. М. Перельман и С. К. Шахова. О каталитической активности редких элементов в реакции разложения перекиси водорода. I 654

А. С. Свердлин. Термодинамические функции галоидопроизводных метана. III 659

Г. С. Жданов и Л. М. Кефели. Исследование текстуры меди при выщелачивании $CuAl_2$ методом полюсных фигур 666

В. В. Селиванов и И. Я. Шляпинтох. Термодинамические свойства воздуха при термической ионизации и ударная волна 670

А. А. Исирикян и А. В. Киселев. Теплота адсорбции паров бензола на силикагелях 679

Методы и техника физико-химического исследования

[.] П. Гнусин. Новый способ измерения поляризационной емкости и поляризационного сопротивления двойного слоя 689
. И. Скляренко, Б. И. Маркин и Ю. У. Самсон. Измерение давления насыщенного пара в пределах 0,1—10 *мм* рт. ст. 692
. Х. Бурштейн, А. Г. Пшеничников и Н. А. Шумилова. Прибор для определения распределения широких пор по радиусам 697

Дискуссия

. П. Жданов. К вопросу о роли поверхностных гидроксильных групп пористого стекла в адсорбции воды 699

Письма в редакцию

. А. Зиборов, Ю. А. Пентин и В. М. Татевский. Закономерности в средних магнитных восприимчивостях парафиновых углеводородов и спиртов 707
[.] К. Цитович. О влиянии хлорфеноксиуксусных кислот на каталазную активность угля 710
. П. Скрипов. Установление равновесия вблизи критической точки и роль гравитации 712
. А. Кронгауз и Х. С. Багдасарян. Радиолиз растворов перекиси третичного бутила 717
. Г. Шварц. Сравнительное определение энергии когезии натурального и синтетического полиизопреновых каучуков 718
. Е. Луцкий, Е. М. Обухова и Б. Г. Петренко. Теплота смешения и дипольный момент молекул компонентов 720
. М. Полторак. Термодинамика кристаллов. II 722
. А. Трапезников и А. М. Толмачев. О влиянии условий осаждения гидроокиси алюминия на ее загущающие свойства 725
. А. Тулупов. Кинетика гидрирования циклопентена с ионом Mn^{2+} в качестве катализатора 727

Хроника

. Я. Кипнис. Д. Н. Абашев и его вклад в развитие учения о растворах 730

CONTENTS

e Hoff and Letor. Mass Spectroscopic Studies of the Mechanism of Formation and Disappearance of Free Radicals 481

u. N. Vol'nov. The Electrical Conductivity of Some Systems Containing Silicon or Tin Tetrachlorides and Esters 498
[.] S. Fedorova. On the Connection between Hydrogen Overvoltage on Alloys and Their Interatomic Distances 506
. A. Shtraikhman, A. A. Vansheidt and G. A. Petrova. A Study of the Effect of the Structure of Unsaturated Compounds on Their Reactivity in the Polymerization Process 512
. A. Kargin and V. A. Kabanov. A Physico-Chemical Study of the Structure of the ω-Methyl Methacrylate Polymer 520
. A. Kargin and N. A. Platé. A Physico-Chemical Study of the Structure and Properties of the ω-Polymer of Chloroprene 528
. M. Poltorak. The Activity of Heterogeneous Catalysts. II. 534
. T. Vartanyan and I. A. Karpovich. The Electroconductivity and Photoconductivity of Pinacyanole and Orthochrom T 543
[.] Kh. Karapet'yants. The Heats of Vaporization of Some Substances 554
. A. Zapol'skaya. On Motoelectric Measurements for the Comparative Evaluation of the Protective Properties of Some Natural Metallics Films 569
. E. Flis. The Oxidation Potentials of Solutions of Chlorite and Chlorine Dioxide 573
. V. Alekseev, T. N. Rezukhina, Yu. P. Simanov. The Thermal Dissociation of Calcium Chromate 580
. P. Shestopalov. The Boundary Diffusion Layer in a Diffuser . . . 585

Yu. B. Ivanov and V. G. Levich. Convective Diffusion in a Binary Liquid System in the Critical Region 5
I. F. Tupitsyn, I. P. Tvardovskiĭ. An Investigation into the Process of the Dehydrogenation of a Skeleton Nickel Catalyst 5
G. S. Katernikov. A Raman Spectrum Study of the Hydration of Methyl Alcohol 6
L. S. Palatnik, A. I. Landau, V. S. Zorin. Diagrams of state of Thermodynamic Systems with a Non - Maximum Order of the Concentration Matrix 6
G. M. Panchenkov, V. I. Gorshkov and M. P. Kuklanova. The Effect of Organic Solvents on Ionic Exchange Equilibrium. II . . . 6
V. A. Palm. A Study of the Chlorosulfonation Reaction. II. Kinetics of the Chlorination of p-phenylurethylan Sulfoacid by Chlorosulfuric Acid . . 6
S. E. Bresler. The Theory of the Chromatographic Separation of Isotopes 6
Chou Shao-Min. An Investigation into the Kinetics of Alcohol Oxidation. I. The Kinetics of the Oxidation of Alcohol by Potassium Permanganate and Cerium Sulfate 6
L. N. Antipin and N. G. Turin. The Dependence of the Potential of a Carbon Reference Electrode on the Quantity of Oxyden in Molten Cryolite 6
V. I. Zykov and S. I. Zhdanov. The Reduction of the B_2O_3 Anion on the Dropping Mercury Electrode. 1. The Polarography of B_2O_3 in the Presence of Univalent Cations at Various pH Values. 6
A. Ya. Zvorykin, F. M. Perel'man and S. K. Shakhova. The Catalytic Activity of Rare Elements in the Decomposition of Hydrogen Peroxide. 6
A. S. Sverdlin. The Thermodynamic Functions of the Halogen Derivatives of Methane. Formulas for the Approximate Calculation of the Interaction Coefficients of the XY_4 Type of Molecule and the Thermodynamic Functions of CJ_4 and CHJ_3 6
G. S. Zhdanov and L. M. Kefeli. A Study by the Pole Figure Method of the Texture of Copper Obtained in the Leaching of $CuAl_2$ 6
V. V. Selivanov and I. Ya. Shlyapintokh. The Thermodynamic Properties of Air on Thermal Ionization and the Shock Wave 6
A. A. Isirikyan and A. V. Kiselev. The Heats of Adsorption of Benzene Vapors on Silica Gels 6

Experimental Methods and Techniques

N. P. Gnusin. A New Method for Measuring the Polarization Capacity and the Polarization Resistance 6
S. I. Sklyarenko, B. I. Markin, Yu. U. Samson. Determination of the Saturated Vapor Pressure in the Range 0.1—10 mm Hg 6
A. Kh. Burshtein, A. G. Pshenichnikov, N. A. Shumilova. An Apparatus for Determining Pore Size Distribution 6

Discussion

S. P. Zhdanov. On the Papt Played by the Surface Hydroxyl Groups of Porous Glass in the Adsorption of Water 6

Communications to the Editor

V. A. Ziborov, Yu. A. Pentin, V. M. Tatevskiĭ. Correlations in the Mean Magnetic Susceptibilities of Paraffin Hydrocarbons and Alcohols 7
I. K. Tsitovich. On the Effect of Chlorophenoxyacetic Acids on the Catalase Activity of Activated Carbon 7
V. P. Skripov. The Establishment of Equilibrium Near the Critical Point and the Role of Gravitation 7
V. S. Krongauz and Kh. S. Bagdasaryan. The Radiolysis of Tertiary Butyl Peroxide 7
O. B. Khachaturyan and S. V. Gorbachev. The Rolarization of Reversible Ferri-Ferrocyanide Redox Systems . . . .
A. G. Shvarts. A Comparative Determination of the Cohesion Energies of Natural and Synthetic Polyisoprene Rubbers 7
A. E. Lutskiĭ, E. M. Obukhova, B. G. Petrenko. The Heats of Mixing and the Moments of Component Molecules 7
O. M. Poltorak. The Thermodynamics of Crystals. II. 7
A. A. Trapeznikov and A. M. Tolmashev. The Effect of the Conditions of Precipitation of Aluminium Hydroxide on Its Thickening Properties . . . 7
V. A. Tulupov. The Kinetics of the Hydration of Cyclopentene with the Mn^{+2} Ion as Catalyst 7

Chronicle

A. Ya. Kipnis. D. I. Abeshev and His Contribution to the Development of the Theory of Solutions 7

АКАДЕМИЯ НАУК
СОЮЗА СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

О КОНКУРСАХ НА СОИСКАНИЕ ИМЕННЫХ ПРЕМИЙ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Отделение химических наук Академии наук СССР сообщает, что в 1958 году будут проведены конкурсы на соискание следующих премий Академии наук СССР:

1. Премия имени А. М. Бутлерова в размере 20 000 рублей за работы в области органической химии.

2. Премия имени Н. С. Курнакова в размере 10 000 рублей за выдающиеся работы в области общей химии, физико-химического анализа и его приложений.

Работы на соискание премий могут представляться научными обществами, научно-исследовательскими институтами, высшими учебными заведениями, ведомствами, общественными организациями и отдельными гражданами СССР.

На соискание именных премий могут представляться только опубликованные (изданные) работы.

Работы представляют в Отделение химических наук Академии наук СССР (Москва, В-71, Ленинский проспект, 14) с надписью «На соискание премии имени А. М. Бутлерова (Н. С. Курнакова)» в 3-х экземплярах. При этом обязательно представление автореферата на работу в объеме не больше 1/4 авт. листа, материалов обсуждения представляемых работ научной общественностью и кратких биографических сведений о кандидате на премию с перечнем его основных научных работ и изобретений. Срок представления работ — 1 июня 1958 г.

Отделение химических наук
Академии наук СССР

Т-03551 Подписано к печати 3/IV 1958 г. Печ. л. 21,92+2 вкл. Уч.-изд. л. 25,1
Формат бумаги $70\times108^{1}/_{16}$ Бум. л. 8 Зак. 71 Тираж 3600 экз.
2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 22 руб. 50 коп.